



ESPAÑA

19	ES	11 21	NUMERO 458754	15	A 1
22	FECHA DE PRESENTACION				

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 21 653.5		15.5.76		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN COPOLIESTER RAMIFICADO SOLUBLE O DISPERSABLE EN AGUA.

71	SOLICITANTE (S)
	CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Friedrich ENGELHARDT, Dr. Karl HINTERMEIER, Dr. Joachim RIBKA, Dr. Helmut BEUTLER.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

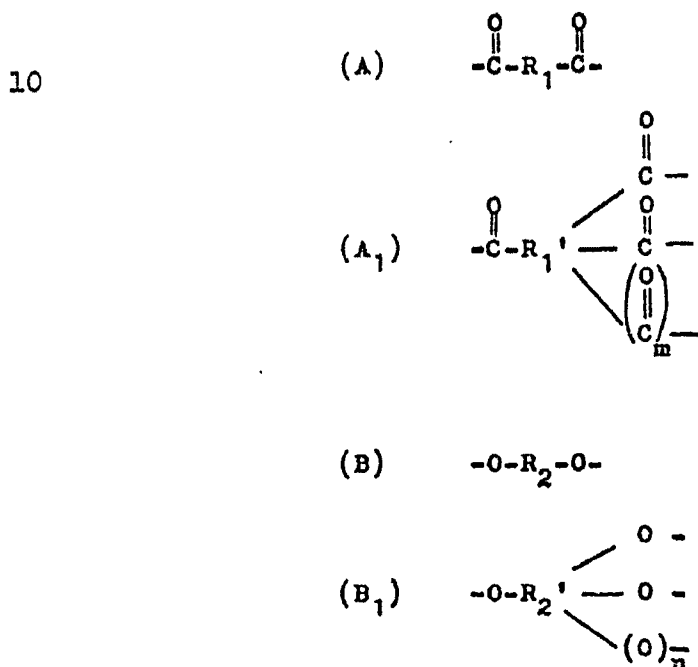
La obtención de copoliésteres conteniendo grupos sulfo, hidrosolubles, lineales, ya es conocida (véase publicación alemana DOS 1 816 163). Estos se obtienen por policondensación de ácidos dicarboxílicos (o bien sus ésteres, anhídri-
5 dos o cloruros de ácido) con bisalcoholes o bisfenoles, donde, por regla general, como mínimo 10 moles-% bien de los ácidos dicarboxílicos o de los compuestos bis-hidroxi han de llevar grupos sulfo, o bien sus sales, para provocar una dispersabilidad suficiente en agua.

10 Se ha descubierto ahora que se pueden obtener productos con mejores propiedades técnicas si mediante la condensación proporcional de polialcoholes o ácidos policarboxílicos, o bien compuestos con 3 ó 4 funciones hidroxilo y/o ácido carboxílico en una molécula, se preparan copoliésteres ramificados
15 sustituyendo una parte de los componentes bis-funcionales. Ante todo, por su mayor contenido fuertemente variable, en comparación con los compuestos lineales, de grupos hidroxilo o bien carboxilo por unidad de cadena son estos productos decisivamente superiores para terrenos de aplicación especiales
20 de los productos lineales, por ejemplo, como agentes de modificación para resinas de melamina.

La invención se refiere a un copoliéster ramificado soluble o dispersable en agua. El copoliéster de la presente invención se caracteriza porque tiene un peso molecular aparente
25 de 600 a 5000, especialmente de 700 a 4000, y contiene gru-

pos SO_3M , donde M significa el catión de un metal alcalino, especialmente el catión sodio, el ión amonium o el resto catiónico de una amina orgánica. En especial están contenidos en el poliéster de la presente invención, referido a los ácidos di-
 5 y/o policarboxílicos empleados para la obtención del poliéster, 5 hasta 40 moles-%, preferentemente 10 a 30 moles-% de grupos SO_3M .

Los poliésteres de la presente invención están constituidos de restos de las siguientes fórmulas



15 donde R_1 significa un enlace directo o un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático, que también puede contener un grupo SO_3M , m representa el número 0, 1 ó 2, R_1' significa

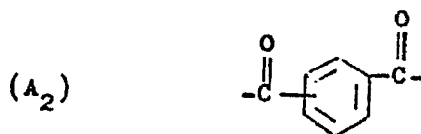
un resto alifático, cicloalifático o aromático, que también puede contener un grupo SO_3^M , y que con $m = 0$ es trivalente, con $m = 1$ es tetravalente y con $m = 2$ es pentavalente, R_2 significa un resto divalente alifático, cicloalifático o aralifático, que también puede contener un grupo SO_3^M , n representa el número 0, 1 ó 2, R_2' significa un resto alifático o cicloalifático, que con $n = 0$ es trivalente, con $n = 1$ es tetravalente y con $n = 2$ es pentavalente.

El poliéster de la presente invención está ramificado a través de los restos A_1 y/o B_1 . Tienen normalmente preferencia los poliésteres con sólo una ramificación o sólo dos ramificaciones, en los restos A_1 y/o B_1 .

Esto significa que m y/o n representan preferentemente el número 0 ó 1.

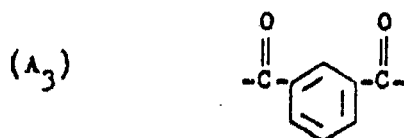
En los poliésteres de la presente invención están normalmente presentes, referido a 100 moles-% de los restos ($A + A_1$), 80 a 140 moles-% de restos ($B + B_1$) y 1 hasta 40 moles-%, preferentemente 5 hasta 40 moles-% de restos ramificantes ($A_1 + B_1$).

Es conveniente si de los restos A como mínimo 40 moles-% se componen de los restos de fórmula



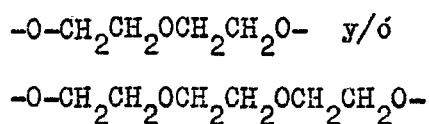
que también pueden contener aún un grupo SO_3M .

Preferentemente se componen de los restos A como mínimo 40 moles-% de los restos de fórmula

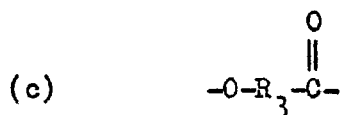


5 que también pueden contener aún un grupo SO_3M .

Asimismo es ventajoso si de los restos (B + B₁) como mínimo están presentes 40 moles-% de restos de fórmula



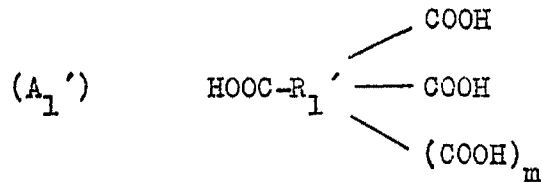
10 Una parte equivalente de los restos A y B puede estar sustituida por restos de fórmula



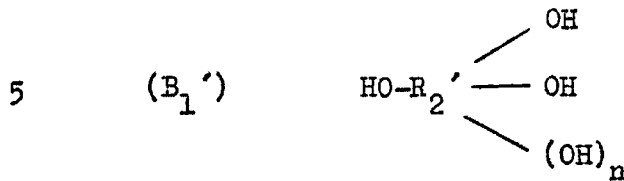
donde R₃ significa un resto divalente, alifático, cicloalifático o aralifático, que también puede contener un grupo SO_3M .

15 Una parte equivalente de los restos A₁ y B₁ puede estar sustituida por restos de fórmula

donde durante la condensación ha de estar presente además un componente de efecto ramificante



y/o



y como mínimo uno de los componentes ha de poseer un grupo SO_3M . En lugar de los ácidos carboxílicos se pueden emplear también sus ésteres, especialmente aquéllos con alcoholes inferiores fácilmente volátiles con 1 a 4 átomos de carbono, además sus anhídridos o haluros de ácido. La condensación se efectúa como es usual a temperatura más elevada de 100 - 280°C, especialmente 150 - 230°C, preferentemente bajo una atmósfera de un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno o dióxido de carbono, separándose por destilación los productos de condensación volátiles (agua y/o alcoholes), así como, en caso dado, los componentes de partida en exceso, en la mayoría de los casos un diol. Puede ser conveniente aplicar hacia finales de la condensación un vacío de, por ejemplo, 10 a 15 Torr

o, en caso dado, aún por debajo (0,5 Torr) para eliminar ampliamente los productos volátiles. La condensación dura normalmente de 3 a 15 horas y se lleva hasta que se haya alcanzado el peso molecular deseado. Se ha de tener siempre especial
5 cuidado de que por una condensación llevada demasiado lejos no se presente una reticulación del copoliéster, ya que entonces los productos son insolubles en agua e inadecuados para la finalidad de la presente invención.

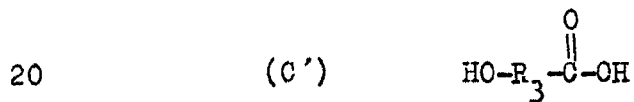
En la condensación se pueden someter todos los com-
10 ponentes que entran en consideración desde un principio a la reacción de policondensación, es decir, presentarlos. Pero también se pueden agregar en secuencia arbitraria, escalonadamente, de manera que las partes adicionadas primeramente ya puedan formar pre-condensados. Los componentes de efecto rami-
15 ficador se agregan convenientemente más tarde. Justamente los componentes más fuertemente ramificadores, tales como, por ejemplo, la pentaeritrita, se mezclará convenientemente sólo en un momento relativamente tardío de la reacción.

La reacción de policondensación se puede efectuar
20 tanto con los catalizadores de esterificación o bien re-esterificación usuales (alcoholatos alcalinos, alcoholatos de titanio, acetato de manganeso, acetato de zinc, etc.), así como también totalmente sin tales catalizadores. Esto puede tener en cada caso individual sus ventajas especiales y también se
25 obtienen según ello, por lo demás, llevando la reacción en forma igual, productos distintos, ante todo, naturalmente con res-

pecto al peso molecular y la solubilidad.

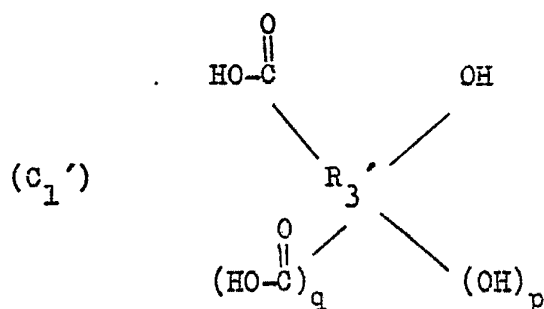
Por ejemplo, como catalizador de re-esterificación se pueden emplear hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido sódico o potásico o alcoholatos alcalinos, tales como metilato
5 o etilato sódico, óxidos o hidróxidos alcalinotérreos, tales como, por ejemplo, los correspondientes compuestos de calcio o de magnesio, así como también, además, óxidos de zinc o de cadmio, sales de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como acetato o formiato de sodio, de calcio o de zinc, compuestos
10 de titanio orgánicos, especialmente los alcoholatos de titanio, tales como, por ejemplo, isopropilato de titanio o butilato de titanio, entre otros. Las cantidades a emplear dependen, ante todo, de la eficacia del catalizador en cada caso. La cantidad de catalizador se mantendrá normalmente lo más redu-
15 cida posible.

En la preparación de los copoliésteres se puede sustituir una parte de los componentes (A' + B') por una parte equivalente de uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos de fórmula



Una parte de los componentes ramificantes (A₁' + B₁') se puede sustituir por una parte equivalente de uno o varios compo-

ramificantes de fórmula $C_{1'}$

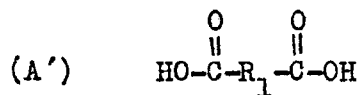


Aquí tienen R_3 , R_3' , q y p los significados ya indicados.

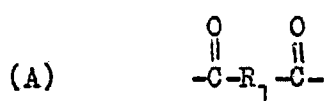
5 La determinación de los pesos moleculares medios aparentes se efectúa en el osmómetro de presión de vapor en dimetilformamida como disolvente. Debido a la disociación de los grupos sulfonato se encuentra el medio verdadero del peso molecular por encima del valor aparente así medido. El valor de medición es, sin embargo, un criterio suficientemente exacto para la caracterización del grado de condensación del copoliéster de la presente invención y para determinar el punto final de la condensación.

15 Si en la realización de la reacción de copolicondensación se emplean componentes, de los cuales como mínimo un componente posea un grupo SO_3M , entonces se obtienen directamente los copoliésteres de la presente invención. Sin embargo, también se pueden obtener copoliésteres según la presente invención introduciendo los grupos SO_3M ulteriormente en un poliéster ramificado e insaturado presente mediante reac-

ción con bisulfito. Para esta finalidad se prepara primera-
mente un poliéster ramificado e insaturado, empleándose com-
ponentes libres de SO_3M , y seleccionando los componentes, de
manera que como mínimo un componente posea uno o varios enla-
5 ces carbono-carbono alifáticos insaturados. Normalmente se
emplean 5 a 40 moles-% de un componente de éstos, preferente-
mente 10 a 30 moles-% de un componente de éstos, referido a
los componentes de ácido policarboxílico compuestos de los
compuestos ($\text{A}' + \text{A}'_1$), y los demás componentes se seleccionan
10 como anteriormente indicado. Como compuestos con enlaces
C-C insaturados son especialmente adecuados el ácido maléico,
el ácido fumárico y el ácido itacónico, así como sus ésteres
inferiores y anhídridos. Al poliéster ramificado e insaturado,
así obtenido, se le agregan ahora a temperatura más elevada
15 de 50 a 100°C, preferentemente 90 a 100°C, una cantidad equi-
valente a los enlaces C-C insaturados existentes en el poliés-
ter de una solución de HSO_3M , especialmente de una solución
de HSO_3Na . Por la adición que se efectúa del $\text{H-SO}_3\text{M}$ a los
enlaces C-C insaturados se obtienen los copoliésteres de la
20 presente invención. Para la obtención de los copoliésteres
de la presente invención entran en consideración como compo-
nente ácido dicarboxílico primeramente todos los ácidos dicar-
boxílicos A' utilizables para la obtención de los poliésteres



o bien sus correspondientes haluros de ácido, anhídridos o ésteres, que incorporan en el poliéster terminado el resto



- donde R_1 significa un enlace directo o un resto divalente
5 alifático, cicloalifático o aromático y este resto puede llevar además un grupo SO_3M . Preferentemente significa R_1 un resto divalente alifático con 2 a 10 átomos de carbono, un resto divalente cicloalifático con 6 a 8 átomos de carbono, un resto divalente aromático con 6 a 12 átomos de carbono.
- 10 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos adecuados son: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido metilmalónico, ácido glutárico, ácido dimetilmalónico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido azeláico, ácido trimetil-
- 15 adípico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido itacóico, ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido norbornandicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-naftalindicarboxílico, ácido
- 20 2,5-naftalindicarboxílico, ácido difénico. El armazón de carbono de los ácidos dicarboxílicos, que entran en consideración, puede estar también interrumpido por heteroátomos, tales como oxígeno o azufre o grupos hetero, tales como $-\text{SO}_2-$. Ejemplos de éstos son ácido diglicólico, ácido tiodipropiónico, ácido
- 25 4,4'-oxidibenzóico o ácido 4,4'-sulfonildibenzóico.

Los mencionados ácidos dicarboxílicos se pueden emplear, como ya se ha indicado, también en forma de sus ésteres, anhídridos o haluros de ácido. Como haluros de ácido tienen preferencia los cloruros de ácido. Como ésteres entran en consideración aquéllos con monoalcoholes fácilmente separables por destilación, esto es, preferentemente aquéllos con 1 a 4 átomos de carbono. Por otra parte, también entran en consideración los ésteres con los dioles aún por mencionar. Esteres, anhídridos y cloruros de ácido adecuados para el com-
10 ponente A' o bien para la incorporación de A son, por ejemplo:

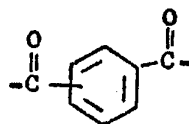
- Tereftalato de dimetilo
- tereftalato de dietilo
- tereftalato de dipropilo
- tereftalato de diisopropilo
- 15 tereftalato de dibutilo
- isofталato de dimetilo
- isofталato de dietilo
- isofталato de dipropilo
- isofталato de dibutilo
- 20 isofталato de diisobutilo
- ftalato de dimetilo
- ftalato de dietilo
- ftalato de dipropilo
- ftalato de diisopropilo
- 25 ftalato de dibutilo

- malonato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo o de dibutilo,
succinato de dimetilo o de dibutilo,
glutarato de dietilo o de diisopropilo,
adipinato de dietilo o de di-isobutilo,
5 pimelinato de dimetilo, de diisopropilo o de dibutilo,
suberato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo o de dibutilo,
1,4-ciclohexan-dicarboxilato de dimetilo, de dietilo, de di-
propilo, de dibutilo,
1,2-ciclohexan-dicarboxilato de dimetilo, de dietilo, de di-
10 propilo, de dibutilo,
1,3-ciclohexandicarboxilato de dimetilo, de dietilo, de dipro-
pilo, de dibutilo,
anhídrido del ácido ftálico
anhídrido del ácido maléico
15 anhídrido del ácido succínico
cloruro ftalílico.

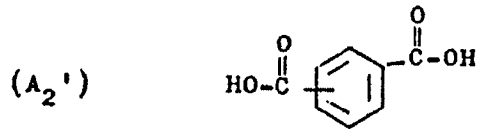
El copoliéster de la presente invención contiene, referido a los restos A_1 existentes, preferentemente como mínimo 40 moles-% de restos de fórmula

20

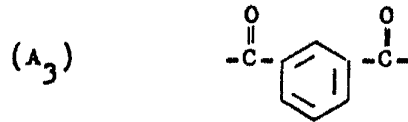
(A_2)



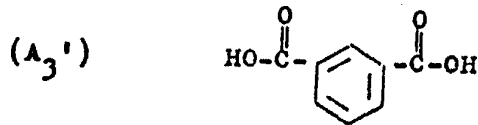
Esto quiere decir que es conveniente emplear en la obtención del copoliéster, referido al componente A' , como mínimo 40 moles-% de un ácido bencenodicarboxílico de fórmula



esto es, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico
o bien sus ésteres, anhídridos, siempre que existan, o sus
cloruros de ácido. Resultados especialmente buenos se obtienen
5 si en el copoliéster, referido al componente A', se incorporan
como mínimo 40 moles-% de restos de fórmula



Es, por lo tanto, especialmente conveniente emplear en la ob-
tención del copoliéster, referido al componente A', como mí-
nimo 40 moles-% de ácido isoftálico de fórmula
10



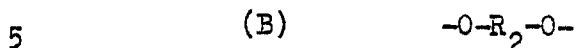
o de un éster del mismo, especialmente isoftalato de dimetilo,
o las mezclas de dos ó tres ácidos bencenodicarboxílicos,
que contengan principalmente el ácido isoftálico o sus éste-
res.
15

Para la obtención de los copoliésteres de la pre-
sente invención entran en consideración como componente diol

primeramente todos los dioles B' utilizables para la obtención de poliésteres:



que en el poliéster terminado incorporan el resto



donde R_2 significa un resto divalente alifático, cicloalifático o aralifático, que también puede llevar además un grupo SO_3M . En especial significa R_2 un resto divalente alifático con 2 a 10 átomos de carbono, ante todo aquéllos con puentes éter. En éstos últimos se refiere, sin embargo, el margen preferente indicado de 2 - 10 átomos de carbono sólo al miembro parcial entre dos puentes éter o bien átomos de oxígeno. El resto divalente alifático con puentes éter puede poseer un peso molecular hasta 2000.

15

Además, R_2 está especialmente por un resto divalente de un polietilenglicol del peso molecular 300 a 2000 o de un etilenpropilenglicol del peso molecular 300 a 2000. En especial significa R_2 también un resto divalente cicloalifático con 6 a 10 átomos de carbono o un resto aralifático

20

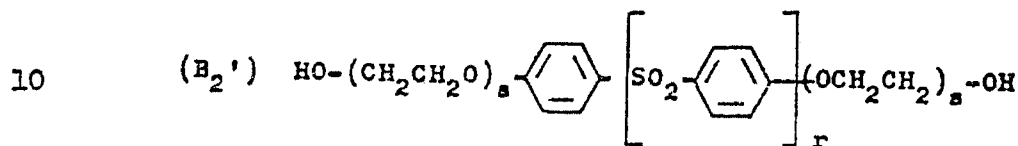
divalente con 8 a 14 átomos de carbono.

Ejemplos de dioles B' adecuados, suministradores del resto B, son:

- Etilenglicol,
propandiol-1,2 y propandiol-1,3,
butandioles, especialmente
butandiol-1,4,
5 pentandioles, tales como pentandiol-1,5,
hexandioles, especialmente
hexandiol-1,6,
decandiol-1,10
dietilenglicol,
10 dipropilenglicol,
trietilenglicol,
tetraetilenglicol,
tripropilenglicol,
polietilenglicol del peso molecular 300 - 2000,
15 bis-(4-hidroxibutil)-éter
2-metilenpropandiol-1,3
2,4-dimetil-2-etilhexandiol-1,3
2-etil-2-butil-propandiol-1,3
2,2-dimetil-propandiol-1,3
20 2-etil-2-isobutil-propandiol-1,3
2,2,4-trimetil-hexandiol-1,6
1,3-dihidroxi-ciclohexano
1,4-dihidroxi-ciclohexano (quinita)
1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano
25 1,3-bis-(hidroximetil)-ciclohexano

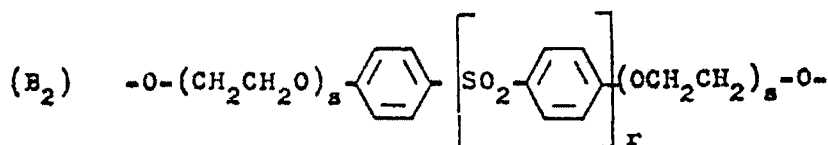
1,2-bis-(hidroximetil)-ciclohexano
 1,4-bis-(hidroximetil)-benceno
 1,3-bis-(hidroximetil)-benceno
 2,6-bis-(hidroximetil)-naftaleno.

5 Además, como componentes B', son adecuados, por ejemplo, los difenoles, que por reacción en ambos lados con óxido etilénico se han transformado en compuestos bishidroxi aralifáticos, y a los cuales se les puede adjudicar, por ejemplo, la fórmula general B₂'



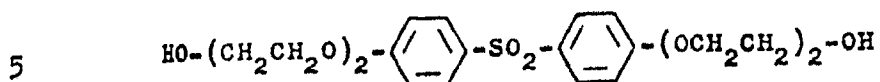
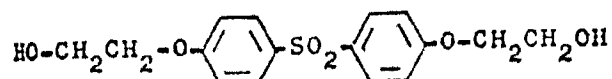
donde r representa 0 ó 1, s representa 1, 2, 3 ó 4.

Mediante este compuesto se incorpora el resto B₂



15 donde r y s tienen el significado indicado, en la molécula del copoliéster. En el cálculo de los moles-% se adjudica B₂ a los restos B o bien B₂' a los componentes B'; ejemplos

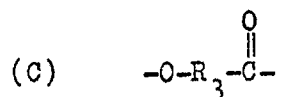
de componentes B₂' adecuados son:



así como también otros productos varias veces oxietilados en ambos lados.

En lugar de los ácidos dicarboxílicos A' y los dioles B' se pueden emplear también ácidos hidroxicarboxílicos C' o bien sus ésteres, que incorporan en el copoliéster terminado el resto

10

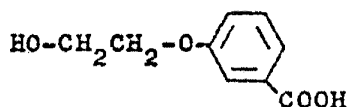
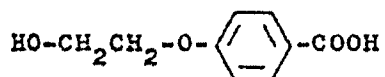


donde R₃ significa un resto divalente alifático, cicloalifático o aralifático, que también puede contener además un grupo SO₃M. En especial significa R₃ un resto divalente alifático con uno a diez átomos de carbono, un resto divalente cicloalifático con 6 a 11 átomos de carbono, un resto divalente aralifático con 8 a 12 átomos de carbono, donde en el

15

resto aralifático la parte alifática está separada de la parte aromática también por un heteroátomo o la parte alifática también interrumpida por un heteroátomo. Como heteroátomo entra especialmente el oxígeno en consideración. Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos C' suministradores del resto C, adecuados son:

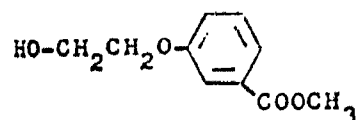
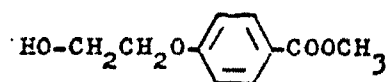
- Acido glicólico
- ácido láctico
- ácido 3-hidroxi propiónico
- 10 ácido 4-hidroxi butírico
- ácido 5-hidroxi pentenico-3
- ácido mandélico
- ácido 3-hidroxi metilciclohexancarboxílico
- ácido 4-hidroxi metilciclohexancarboxílico
- 15 ácido 6-hidroxi metil-decalin-carboxílico(-2)



Como ejemplos de ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos C' adecuados son de mencionar:

- 20 lactato de metilo
- lactato de etilo

4-hidroxi-butirato de metilo
mandelato de etilo

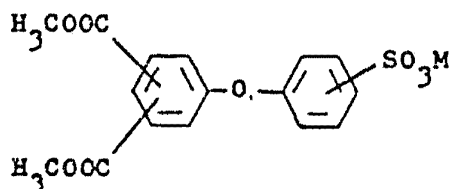
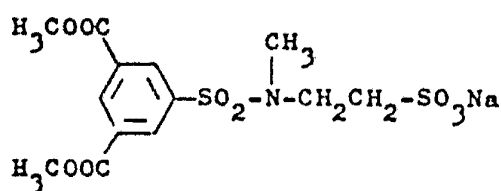


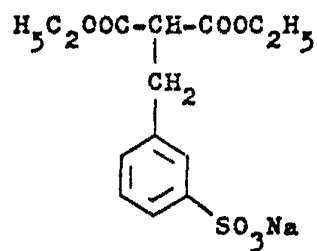
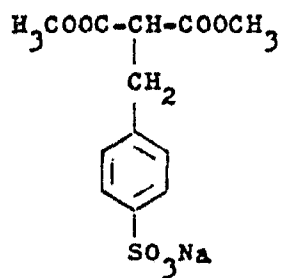
5 Como ya se ha mencionado, los restos que están por
 R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' y R_3' pueden contener también un grupo
 SO_3M . También los restos A_2 , A_3 y B_2 pueden contener un grupo
 SO_3M . Como compuestos A' , B' o bien C' conteniendo grupos
10 SO_3M se pueden emplear tanto los compuestos alifáticos,
cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos.

Compuestos A' , A_2' y A_3' , que llevan SO_3M , adecuados,
o bien sus ésteres, anhídridos o cloruros de ácido, son, por
ejemplo:

15 ácido sodio-sulfosuccínico,
 ácido potasio-sulfosuccínico,
 ácido amonium-sulfosuccínico,
 ácido 4-sodio-sulfoftálico,
 anhídrido del ácido 4-sodio-sulfoftálico,
 ácido 4-potasio-sulfoftálico,
20 ácido 2-sodio-sulfotereftálico,
 dicloruro del ácido 2-sodio-sulfotereftálico,

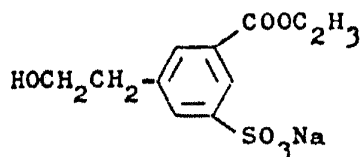
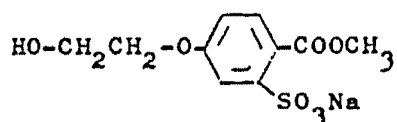
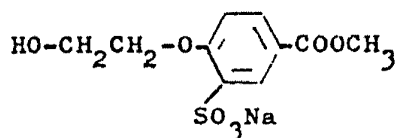
- ácido 5-sodio-sulfoisoftálico,
ácido 5-sodio-sulfopropoxi-isoftálico,
ácido 5-sodio-sulfoetoxi-isoftálico,
éster de dimetilo del ácido sodio-sulfosuccínico,
5 éster de dietilo del ácido sodio-sulfosuccínico,
éster de dietilo del ácido 4-sodio-sulfoftálico,
éster de dimetilo del ácido 4-sodio-sulfoftálico,
éster de dimetilo del ácido 4-amonium-sulfoftálico,
éster de dietilo del ácido 2-sodio-sulfotereftálico,
10 éster de dimetilo del ácido 5-sodio-sulfoisoftálico,
éster de dimetilo del ácido 5-sodio-sulfopropoxi-isoftálico,
éster de dietilo del ácido 5-sodio-sulfoetoxi-isoftálico,
éster de diisopropilo del ácido 5-sodio-sulfoetoxi-isoftálico,
éster de di-n-propilo de ácido 5-potasio-sulfoetoxi, isoftáli-
15 co





Como ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos C', que llevan grupos SO₃M, o bien de sus ésteres, son de mencionar

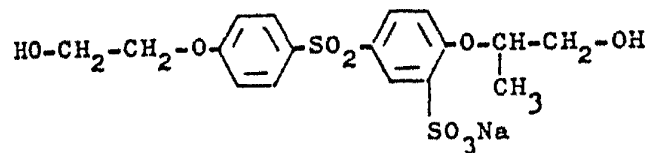
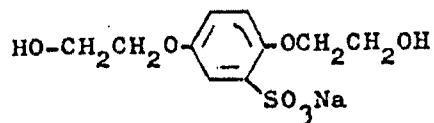
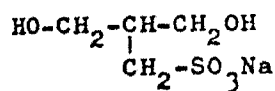
5



Ejemplos de compuestos B', que llevan grupos SO₃M,

son:

10



De los ejemplos mencionados se desprende que el grupo SO_3M puede estar enlazado directa o indirectamente, por ejemplo, a través de restos, tales como $-OCH_2CH_2-$, $-O-CH_2CH_2CH_2-$ ó $-SO_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{N}}-CH_2CH_2-$, al armazón de carbono propia-

5 mente dicho de la molécula de los compuestos A' , A_1' , A_2' , A_3' , C' , C_1' y B' .

Los copoliésteres de la presente invención están ramificados. Para la obtención de los copoliésteres se deben emplear, por lo tanto, además de los componentes A' y B' ya
10 mencionados, así como, en caso dado, A_2' , A_3' y/o C' , también componentes, mediante los cuales se incorpora una ramificación en el copoliéster.

Tales componentes ramificantes pueden ser:

- 15 a) Los ácidos policarboxílicos A_1' con 3, 4 ó 5, preferentemente 3 grupos carboxilo, o bien sus ésteres, especialmente con alcoholes inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, sus anhídridos o cloruros de ácido.
- b) Los compuestos polihidroxílicos B_1' con 3, 4 ó 5, preferentemente 3 grupos hidroxilo.
- 20 c) Los ácidos hidroxicarboxílicos C_1' con hasta otros 3 grupos hidroxilo o grupos ácido carboxílico.

También los ácidos policarboxílicos A_1' mencionados anteriormente bajo a) con 3, 4 ó 5, preferentemente 3 ó 4 grupos carboxilo, pueden contener, en caso dado, un grupo

5 SO₃M. Los compuestos de fórmula A₁' agregan el resto A₁ en la molécula del copoliéster, ascendiendo el número de las ramificaciones Z_A, que por un resto A₁ o bien un compuesto A₁' se incorporan en la molécula del copoliéster de Z_A = m + 1.

Compuestos A₁' adecuados, que incorporan el grupo A₁ en la molécula del copoliéster son, por ejemplo:

- Acido trimelítico
- ácido trimesínico
- 10 ácido hemimelítico
- ácido melofánico
- ácido prenítico
- ácido piromelítico
- ácido acónito
- 15 ácido tricarbálico
- ácido etantetracarboxílico.

También son adecuados los anhídridos, tales como, por ejemplo:

- Anhídrido del ácido trimelítico
- 20 anhídrido del ácido piromelítico
- anhídrido del ácido hemimelítico
- anhídrido del ácido melofánico
- anhídrido del ácido prenítico.

25 También son adecuados los ésteres, especialmente con alcoholes con 1 a 4 átomos de C, tales como por ejemplo

- Ester de trimetilo del ácido trimelítico
- éster de trietilo del ácido trimelítico
- éster de trimetilo del ácido trimesínico
- éster de trimetilo del ácido hemimelítico
- 5 éster de tetrametilo del ácido melofánico
- éster de tetrametilo del ácido prenítico
- éster de tetrametilo del ácido piromelítico
- éster de tetraetilo del ácido piromelítico.

Además son, por ejemplo, adecuados:

- 10 ácido 1,2,3-ciclohexantricarboxílico
- ácido 1,2,4-ciclohexantricarboxílico
- ácido 1,3,5-ciclohexantricarboxílico
- ácidos naftalintricarboxílicos.

- 15 También los compuestos polihidroxi B_1' mencionados anteriormente bajo b), con 3, 4 ó 5, preferentemente con 3 ó 4 grupos hidroxilo, pueden contener, en caso dado, un grupo SO_3M . El número de las ramificaciones Z_B , que se pueden incorporar por un resto B_1 o bien un compuesto B_1' en la molécula del copoliéster asciende a $Z_B = n + 1$.

- 20 Compuestos B_1' adecuados son, por ejemplo:

- Glicerina
- eritrita
- pentaeritrita
- trimetilolpropano
- 25 trimetiloletano.

Especialmente adecuados son aquellos compuestos B_1' , donde n es 0 ó 1 y, por lo tanto, contienen 3 ó 4 grupos hidroxilo en la molécula. En estos compuestos se da en la preparación del copoliéster menos peligro de una sobredosificación, que pudiera provocar una reticulación a productos insolubles.

También los ácidos hidroxicarboxílicos C_1' mencionados bajo c) con hasta otros 3 grupos hidroxilo o ácido carboxílico, pueden contener, en caso dado, un grupo SO_3M . El número de las ramificaciones Z_C , que se pueden incorporar por un resto C_1 o bien un compuesto C_1' en la molécula del copoliéster asciende a $Z_C = q + p$.

Compuestos C_1' adecuados son, por ejemplo:

ácido cítrico,
15 ácido málico,
ácido tartárico.

En lugar de los ácidos hidroxicarboxílicos libres de fórmula C_1' , se pueden emplear también derivados correspondientes, especialmente los ésteres correspondientes con alcoholes inferiores, es decir, con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo:

éster de trimetilo de ácido cítrico,
éster de dimetilo de ácido málico,
éster de dimetilo de ácido tartárico.

25 Al igual que en los compuestos B_1' , se da normalmente

preferencia, si no se quieren obtener productos para fines de aplicación especiales, también en los compuestos A_1' y C_1' , a aquéllos que sólo incorporan una ramificación o sólo dos ramificaciones en la molécula de copoliéster, es decir, en los cuales m es 0 ó 1 y $q + p$ es 1 ó 2, ya que en ellos el peligro de una sobre-dosificación, que conduzca a la reticulación, es más reducida.

Para la obtención de los copoliésteres se emplean normalmente, referido a 100 moles-% del componente de ácido policarboxílico de los compuestos A' y A_1' de 80 a 140 moles-% del componente poliol de los compuestos B' y B_1' (los compuestos B_2' existentes se calculan con los compuestos B') seleccionándose los componentes, de manera que, referido a 100 moles-% del componente de ácido policarboxílico, (A' y A_1') están presentes 5 a 40 moles-%, preferentemente 10 a 30 moles-% de grupos SO_3M , o en caso de que los grupos SO_3M se introduzcan por adición a un copoliéster terminado libre de SO_3M 5 a 40 moles-%, preferentemente 10 a 30 moles-% de enlaces C-C insaturados. Normalmente se emplean por 100 moles-% del componente ácido policarboxílico ($A' + A_1'$) 1 a 40 moles-%, preferentemente 5 a 40 moles-% de componentes ramificantes ($A_1' + B_1'$). Ventajosamente se componen, de los compuestos A' , como mínimo 40 moles-% de ácidos bencenodicarboxílicos A_2' , especialmente de ácido isoftálico A_3' . Además es ventajoso si los compuestos del componente poliol, compuesto de los componentes $B' + B_1'$,

se seleccionan, de manera que, referido a 100 moles-% de $(B' + B_1')$, se empleen como mínimo 40 moles-% de dietilenglicol y/o trietilenglicol.

Si para la preparación del copoliéster se emplean
5 ácidos hidroxicarboxílicos C' o C_1' , entonces estos compuestos se deberán repartir aritméticamente al fijar los moles-% correspondiente al número de los grupos hidroxilo y carboxilo existente sobre el ácido policarboxílico y componente poli-
10 do hidroxicarboxílico de fórmula general C' se adjudicará así, por ejemplo, al calcular los moles-%, en la mitad al componente A' y en la otra mitad al componente B' . De los componentes A' , A_1' , A_2' , A_3' , B' , B_1' , B_2' , C' y C_1' se pueden emplear, en cada caso, un representante o también varios re-
15 presentantes para la obtención de los copoliésteres. En la obtención de los copoliésteres se efectúa estadísticamente la incorporación de los restos A , A_1 , A_2 , A_3 , B , B_1 , B_2 , C y C_1 . Por esta razón y debido a las ramificaciones existentes, no se puede dar una fórmula sencilla para el copoliéster de la
20 presente invención. Cuando anteriormente el número de las ramificaciones se indicó, por ejemplo, con 1, esto quiere decir que en el poliéster de la presente invención, referido a 100 moles-%, el resto $(A + A_1)$ está estadísticamente repartido en 1 a 40 moles-%, preferentemente 5 a 40 moles-%, los restos
25 A_1 con $m = 0$ y/o B_1 con $n = 0$ y/o C_1 con $(q + p) = 1$.

Los copoliésteres de la presente invención son adecuados para muchos fines de aplicación, especialmente excelentemente adecuados como agentes auxiliares igualadores en el teñido de poliéster, ante todo para procedimientos de teñido rápido. Además son adecuados como solidificadores de pelo, como aprestos, como adhesivos hidrosolubles y como aditivos para adhesivos, así como agentes modificadores para resinas de melamina u otras resinas de aminoplasto con los múltiples fines de aplicación con ello ligados.

Según la selección de los componentes individuales existen amplias posibilidades de variación. Así mejoran los grupos SO_3M alifáticamente ligados, especialmente los grupos SO_3Na , la hidrosolubilidad de los productos en escala mucho mayor, que el grupo SO_3M aromáticamente ligado. Además, el ácido isoftálico o los ácidos dicarboxílicos alifáticos influyen favorablemente la hidrosolubilidad, el ácido tereftálico, por el contrario, en forma desfavorable. También los bisalcoholes, que contienen grupos éter, influyen favorablemente la hidrosolubilidad, los bisalcoholes sencillos, por el contrario, en forma desfavorable. Mediante variación de la cantidad y clase de los componentes individuales, se pueden ajustar todas las propiedades deseadas.

Los copoliésteres de la presente invención son real o coloidalmente solubles en agua o como mínimo fácilmente dispersables sin el empleo de agentes de dispersión especiales o

similares. Al emplear los copoliésteres de la presente invención se puede efectuar o ser conveniente también el empleo de otros disolventes, ante todo una adición parcial de otros disolventes, preferentemente de alcoholes, tales como metanol, 5 etanol o disolventes apróticos dipolares, tales como dimetilformamida o sulfóxido dimetílico. Los productos de baja ramificación actúan, ante todo, como agentes de apresto o especialmente como agentes auxiliares igualadores para el teñido de poliéster. Los productos más fuertemente ramificados son 10 especialmente adecuados como agentes modificadores para resinas de melamina, cuando están ramificados a través de polialcoholes, es decir, a través del resto B_1 ; si están ramificados a través de ácidos policarboxílicos, es decir, a través del resto A_1 , entonces son especialmente adecuados para la ob- 15 tención de solidificadores del pelo. Los productos con aditivos muy altos de polialcohol o ácido policarboxílico tienden durante la reacción de condensación a reticular a resinas insolubles.

Los copoliésteres se obtienen en su preparación, en 20 la mayoría de los casos, con un pH de 2 a 5, por lo que frecuentemente es conveniente elevar el pH, mediante introducción y agitación de una solución acuosa de una base, a un pH de 6 a 7.

En el empleo como agente auxiliar igualador en el 25 teñido de poliésteres presentan los copoliésteres hidrosolubles

de la presente invención un cierto efecto parcial de Carrier. Probablemente se presenta una adición reversible del colorante de dispersión a las moléculas del agente auxiliar, que se suprime a favor de la penetración definitiva del colorante en
5 la fibra. De esta manera se aplica el colorante en forma muy igualada y en cierto grado retrasada sobre la fibra, dando teñidos extraordinariamente igualados.

Sorprendentemente en este modo de actuación es que no se presenta ninguna retención de colorante sobre el agente
10 auxiliar y que se obtienen intensidades de color completas. No es necesaria una prolongación del tiempo de teñido. Otro modo de actuación sorprendente de los copoliésteres de la presente invención permite emplear hasta colorantes insolubles con acabado insuficiente. Aquí se obtiene, hasta en una flota
15 de teñido calentada a más de 100°C, la distribución fina óptima necesaria para el teñido y simultáneamente se logra una estabilidad extraordinariamente alta en las flotas de teñido. También se reduce o bien se inhibe la perjudicial tendencia a la cristalización frecuentemente observada en los colorantes de dispersión, pudiéndose evitar una sedimentación del
20 colorante y separaciones sobre el material a teñir.

Todos estos factores conducen juntos a un aumento imprevisible del rendimiento del colorante. Empleando los copoliésteres de la presente invención como agente auxiliar
25 de igualación, resulta posible emplear para estos fines tam-

bién colorantes, que debido a su comportamiento individual no se pudieron emplear, por ejemplo, para teñir cuerpos bobinados. De esta manera resulta, en muchos casos, posible el empleo de productos de precio más favorable.

5 Otra ventaja considerable está dada para los procedimientos de teñido rápido por todos deseados.

Mediante los copoliésteres de la presente invención se igualan entre sí las curvas de penetración de los colorantes de dispersión empleados. Esto significa que en una combinación de 3 ó hasta 4 colorantes ya no se han de tener en consideración las distintas fases de penetración. Si bien en teñidos de alta temperatura y también en teñidos alrededor de 100°C no se puede observar ningún efecto retardador se reduce, sin embargo, la velocidad de penetración de los colorantes en la técnica de teñido rápido. En estos procedimientos se les ofrecen a las fibras de poliéster a 130°C repentinamente en determinados lugares del recipiente de teñido grandes cantidades de colorante, lo que puede conducir a desigualdades. En este caso es ventajosa una velocidad de penetración del colorante más reducida, pues conduce a teñidos igualados.

10
15
20

Para teñir se preparan los baños de teñido en la forma usual a 50 - 60°C, se ajustan mediante sustancias reguladoras del pH a un pH de 5 - 6 y se preparan con la adición del copoliéster que entra en consideración en cantidades de 0,1 - 5 g/l. Después de agregar el colorante de dispersión in-

25

soluble en agua previamente dispersado se calienta a la temperatura de teñido necesaria y se tiñe durante el tiempo de teñido usual. La terminación de los teñidos se efectúa en la forma usual, por ejemplo, por una limpieza ulterior reductiva.

5 Se suprime un tratamiento bajo calor seco ulterior o las demás medidas para eliminar las "cantidades de Carrier" restantes, ya que ninguna de éstas queda sobre la mercancía y, por lo tanto, no se puede influenciar negativamente la solidez a la luz del teñido.

10 En los procedimientos de teñido rápido se llevan las flotas de teñido, en la forma usual, asimismo bajo adición de las cantidades de agente auxiliar según la presente invención, independientemente del material a teñir, a la temperatura de teñido necesaria de 120 - 130°C. Después se deja fluir
15 muy rápidamente en el aparato de teñido que contiene el material a teñir y se pone, de esta manera, en rápido contacto con la fibra. Aquí se desarrolla la fijación del colorante en forma absolutamente igualada. Las diferentes propiedades de penetración del colorante se igualan entre sí mediante el copoliéster de la presente invención. Naturalmente es, sin más, posible, al trabajar según la técnica de exclusiva, agregar el copoliéster de la presente invención al baño de teñido antes de
20 la adición de la dispersión de colorante.

En los ejemplos a continuación se emplean las siguientes abreviaciones:
25

- IPA = ácido isoftálico
DMI = éster de dimetilo de ácido isoftálico
DMT = éster de dimetilo de ácido tereftálico
SIM = éster de dimetilo de ácido 5-sodiosulfonato-isoftálico
5 K-SIM = éster de dimetilo de ácido 5-potasio-sulfonato-isoftálico
SPO = éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfonatopropoxi-isoftálico
TPA = ácido tereftálico
10 TMSA = anhídrido de ácido trimelítico
MA = anhídrido de ácido maléico
DEG = dietilenglicol
TEG = trietilenglicol
TMP = trimetilolpropano
15 TME = trimetiloletano
PEG = polietilenglicol
MG = peso molecular aparente.

Las indicaciones de temperatura se realizan en grados centígrados; los porcentajes indicados son, si no se señala
20 otra cosa, % en peso.

Ejemplo 1

75 moles-% de IPA; 10 moles-% de TPA; 15 moles-% de SPO; 80 moles-% de DEG; 20 moles-% de hexandiol-1,6; 40 moles-% de TMP.

En el matraz de cuatro cuellos esmerilados, de 2 litros, provisto de agitador, termómetro, tubo de introducción de gas para nitrógeno y refrigerador descendente se calientan 311 g de ácido isoftálico (del grado de pureza 99 %), 41,5
5 g de ácido tereftálico, 132,5g de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfopropoxi-isoftálico, 212 g de dietilenglicol, 59 g de hexandiol-1,6, y 134 g de trimetilolpropano, sin adición de catalizador, en el transcurso de 1 hora, bajo nitrógeno, a 170° y después se aumenta en el transcurso de 7 horas la tem-
10 peratura en el matraz por hora en otros 10° hasta los 240°. Finalmente se calienta a 240 - 245°, después de 2 horas en vacío a la trompa de agua de unos 12 Torr, y durante 1 hora en vacío fino de unos 0,5 Torr, siempre bajo buena agitación. En total se recogen aproximadamente 170 g de destilado (meta-
15 nol, agua y diol en exceso). Se obtienen 705 g de un residuo de color ámbar, que con agua se puede ajustar fácilmente a 2350 g de una solución clara, prácticamente limpia, al 30 %. El peso molecular asciende a unos 1420. El pH se eleva de 4,3 convenientemente mediante introducción y agitación de lejía
20 sódica muy poco fuerte a 6,5.

Si se calienta durante menos tiempo en vacío a 240 - 245°, se obtiene un producto de peso molecular más bajo; calentando durante mayor tiempo se obtiene, por el contrario, un producto con mayor peso molecular. Con esta elevada propor-
25 ción de trimetilolpropano no se logra, sin embargo, una eleva-

ción del peso molecular aparente por encima de 1800, ya que aquí se presenta ya reticulación a una resina insoluble en agua.

Ejemplo 2

5 Trabajando como indicado en el ejemplo 1, pero empleando la cantidad equivalente de ácido 5-sodio-sulfoetoxiisofáltico en lugar de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfopropoxi-isofáltico se obtiene un producto, que es muy similar al del ejemplo 1.

Ejemplo 3

10 Trabajando como indicado en el ejemplo 1, pero empleando 111 g de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfoisofáltico en lugar de 132,5 g de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfopropoxi-isofáltico, se obtiene un producto químicamente asimismo muy parecido, pero que con igual peso molecular de 1420, sólo se disuelve coloidalmente en agua, ya que
15 los grupos sulfo aromáticos hacen claramente menos hidrosoluble que los enlazados alifáticamente. Si se trabaja como anteriormente indicado, pero al final de la condensación en lugar de durante 2 horas en vacío a la trompa de agua se calienta
20 durante 2,5 horas a 240 - 245° y se suprime, en cambio, totalmente el calentamiento en vacío fino, se obtiene un producto del peso molecular de unos 1100, que se disuelve claramente en agua.

Ejemplo 4

45 moles-% de IPA; 40 moles-% de DMT; 15 moles-% de SIM;
90 moles-% de DEG; 10 moles-% de polietilenglicol 600; 10
moles-% de TMP.

5 En el mismo aparato como en el ejemplo 1 se calien-
tan 187 g de ácido isoftálico (al 99 %), 194 g de éster de
dimetilo de ácido tereftálico, 111 g de éster de dimetilo
de ácido 5-sodio-sulfoisoftálico, 240 g de dietilenglicol,
150 g de polietilenglicol 600, 4 g de isopropilato de titanio
10 y 6 g de metilato sódico bajo nitrógeno a 150°. La temperatura
en el matraz se aumenta entonces en el transcurso de 2 horas
bajo buena agitación a 165°, en el transcurso de otras 3 ho-
ras se eleva a 190° y, finalmente, se calienta aún durante 4
horas a 220 - 225°. El metanol y el agua se separan así por
15 destilación. Se baja entonces la temperatura interior breve-
mente a 150°, se agregan 33,5 g de trimetilolpropano y después
se vuelve a calentar bajo nitrógeno durante 4 horas a 220 -
225°. A continuación se calienta a la misma temperatura aún
durante 3 horas en la bomba de vacío al chorro de agua (unos
20 12 Torr) y, finalmente, durante media hora en vacío fino de
unos 0,5 Torr. Se separa así por destilación aún algo de agua,
así como el dietilenglicol en exceso. Se obtiene una fusión
altamente tenaz, de color ámbar, que, sin embargo, con agua
caliente se puede diluir bien a 3800 g de una solución visco-

sa coloidal al 20% del peso molecular aparente de unos 3740. El pH asciende a 4,8 y mediante introducción y agitación de poca lejía sódica al 25 % se puede ajustar a 5,5 - 7.

Ejemplo 5

5 Si en el ejemplo 4 en lugar de 150 g de polietilenglicol 600 se emplean 100 g de polietilenglicol 400, se obtiene un producto algo menos bien soluble en agua con propiedades, por lo demás, similares.

Ejemplo 6

10 Si en el ejemplo 4 en lugar de 150 g de polietilenglicol 600 se emplean 500 g de polietilenglicol 2000 y, finalmente, se ajusta la fusión que se forma de nuevo a un contenido en sólidos del 20 %, se obtiene un producto de mejor solubilidad en agua con, por lo demás, propiedades bastante similares.
15

Ejemplo 7

90 moles-% de IPA; 10 moles-% de SIM; 80 moles-% de DEG;
20 moles-% de hexandiol-1,6; 40 moles-% de trimetiloletano.

20 En el mismo aparato como en el ejemplo 1 se calientan 373,5 g de IPA del grado de pureza 99 %, 74 g de SIM, 212 g de DEG, 59 g de hexandiol-1,6 y 120 g de trimetiloletano sin adición de catalizador, bajo nitrógeno y buena agitación a 170°.

En el transcurso de 8 horas se aumenta entonces la temperatura interior por hora en 10° hasta 240°. En corriente continua se separan por destilación metanol y agua. Finalmente se aplica aún durante 2 horas a 240 - 245° un vacío de unos 12 Torr.

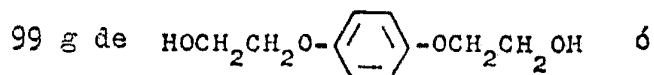
5 Se separan así por destilación aún unos 65 g de aceite incoloro, principalmente el dietilenglicol empleado en exceso. Quedan 672 g de residuo viscoso de color ámbar, que con agua caliente se puede diluir fácilmente a 2240 g de una solución clara, limpia (al 30 %). Esta solución tiene un pH de 4,1 y
10 mediante agitación con lejía sódica muy poco fuerte se puede neutralizar cómodamente. El peso molecular aparente del poliés-
ter asciende a 1270.

Ejemplo 8

Si en el ejemplo 7 en lugar del hexandiol se emplean
15 31 g de etilenglicol, se obtiene un producto de propiedades similares.

Ejemplo 9

Si en el ejemplo 7 en lugar del hexandiol se emplean
20 38 g de propandiol-1,2 o propandiol-1,3, 45 g de butandiol-1,4, 67 g de dipropilenglicol, 57 g de ciclohexandiol-1,4 ó



se obtienen productos con propiedades algo modificadas.

Ejemplo 10

70 moles-% de IPA; 20 moles-% de ácido ciclohexandicarboxílico-1,3; 10 moles-% de SIM; 20 moles-% de hexandiol-1,6;
5 80 moles-% de DEG; 40 moles-% de glicerina.

En la misma disposición de ensayo como en el ejemplo 1 se calientan 290,5 g de ácido isoftálico al 99 %, 86 g de ácido ciclohexandicarboxílico-1,3, 74 g de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfoisoftálico, 212 g de dietilenglicol,
10 59 g de hexandiol-1,4 y 92 g de glicerina, sin adición de catalizador, en el transcurso de 2 horas a 170° bajo dióxido de carbono y bajo muy buena agitación y después se aumenta la temperatura en el matraz por hora en 10° hasta 240°. Se sigue agitando a 240 - 245° aún durante 1 hora y 20 minutos en
15 vacío de la bomba de trompa de agua (unos 12 Torr). Durante la reacción de policondensación se separan por destilación metanol, agua, y finalmente el dietilenglicol en exceso. Quedan 662 g de policondensado de color ámbar, que al enfriar solidifica a una resina frágil y se puede pulverizar bien. Se disuelve bien con agua y se emplea preferentemente como solución
20 acuosa al 30 %. El peso molecular aparente se encuentra en 1170. La solución al 30 % tiene un pH de 5,4 y mediante introducción y agitación de lejía sódica muy poco fuerte se puede neutralizar fácilmente.

Ejemplo 11

Un producto similar, pero algo más fácil soluble en agua, se obtiene si en el ejemplo 10 en lugar del SIM se emplean 88,5 g de éster de dimetilo del ácido 5-sodio-sulfo-propoxilisoftálico.

Ejemplo 12

Valiosos poliésteres solubles en agua con propiedades similares se obtienen también si en el ejemplo 10 en lugar del ácido ciclohexandicarboxílico se emplea una cantidad equivalente de éster de dietilo de ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maléico, éster de di-propilo de ácido fumárico, ácido glutárico o ácido adípico.

Ejemplo 13

45 moles-% de ácido adípico; 40 moles-% de DMT; 15 moles-% de éster de dimetilo de ácido sulfoftálico; 90 moles-% de DEG; 10 moles-% de PEG 600; 5 moles-% de pentaeritrita.

En la misma disposición de ensayo como descrita en el ejemplo 1, se presentan 164,25 g de ácido adípico (1,125 moles), 194 g de DMT (1 mol), 111 g de éster de dimetilo de ácido 4-sodio-sulfoftálico (0,375 moles), 240 g de dietilenglicol (2,25 moles) y 150 g de polietilenglicol 600 (0,25 moles), así como 4 g de tetraisopropilato de titanio y 6 g de metilato sódico como mezcla catalizadora y bajo nitrógeno

se calienta en el transcurso de 2 horas a 150°, en el transcurso de 2 horas a 165°, después en el transcurso de 3 horas a 195°, en el transcurso de 1 hora a 220°, durante otras 4 horas a 220 - 225°. El metanol y el agua se separan por destilación. Se enfría ahora a 150° y a esta temperatura se mezclan 17 g de pentaeritrita. Después se calienta bajo buena agitación y bajo nitrógeno de nuevo durante 4 horas a 220 - 225° y, finalmente, se aplica a la misma temperatura nuevamente durante 4 horas un vacío de unos 10 Torr y así se termina la condensación. Quedan 738 g de residuo, que con agua se puede diluir bien a 3700 g de una solución coloidal al 20 %. El pH de esta solución asciende a unos 4,1 y se neutraliza aproximadamente a un pH de 6 con poco NaOH al 25 %. El peso molecular aparente del producto es de unos 1900.

15 Ejemplo 14

Si en el ejemplo 13 en lugar de DMT se emplea una cantidad equivalente de éster de dimetilo de ácido isoftálico, se obtiene un producto con propiedades algo modificadas.

Ejemplo 15

20 Si en el ejemplo 13 en lugar de éster de dimetilo de ácido 4-sodio-sulfoftálico se emplea una cantidad equivalente de éster de dimetilo de ácido 2-sodio-sulfotereftálico, N-metiltaurida de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfoisoftálico, éster de dimetilo de ácido 5-sulfopropoxiisoftálico (sal

sódica) o éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfoisoftálico, se obtienen valiosos productos con solubilidades en agua algo variantes.

Ejemplo 16

5 70 moles-% de IPA; 15 moles-% de SPO; 15 moles-% de TMSA;
100 moles-% de DEG.

En el mismo aparato de ensayo como descrito en el ejemplo 1 se calientan 290,5 g de ácido isoftálico al 99 % (1,75 moles), 132,5 g de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfopropoxi-isoftálico (0,375 moles), 72 g de anhídrido de ácido trimelítico (0,375 moles) y 265 g de dietilenglicol (2,5 moles) sin adición de catalizador bajo nitrógeno como sigue: en una hora hasta 150°, en otras 2 horas hasta 165°, en otras 3 horas a 190°, en una hora a 220°, después durante 15 3 horas a 220 - 225°. El metanol y el agua se separan por destilación y la fusión se vuelve cada vez más viscosa. Es importante una constante y buena mezcla mediante un mecanismo agitador fuerte. Finalmente se calienta aún durante 3 horas en una bomba de vacío a la trompa de agua con un vacío de 10 - 20 12 mm a 220 - 225°. Quedan 660 g de residuo de color ámbar, que se puede diluir fácilmente con agua a 3300 g de una solución algo lechosa, al 20 %, del pH 3,0. Esta se neutraliza convenientemente con algo de lejía sódica fuerte y, de esta manera, se aclara totalmente. Eventuales restos de enturbiamiento

se puede eliminar fácilmente agitando con 1 -2 % de tierra de infusorios y prensando a través de un filtro de presión. El peso molecular aparente se encuentra en 1430.

5 Si el tiempo de reacción, ante todo durante las últimas horas en vacío, se acorta en forma correspondiente, se obtiene un producto de peso molecular más bajo. Calentando, por ejemplo, por lo demás bajo iguales condiciones, sólo durante una hora en el vacío de la bomba de chorro de agua, presenta el producto un peso molecular de unos 960.

10 Ejemplo 17

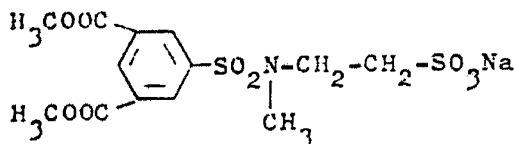
70 moles-% de IPA; 15 moles-% de SIM; 15 moles-% de ácido hemimelítico; 80 moles-% de DEG; 10 moles-% de TEG; 10 moles-% de hexandiol-1,6.

15 En el mismo aparato de ensayo como descrito en el ejemplo 1 se calientan 290,5 g (1,75 moles) de ácido isoftálico al 99 %, 111 g de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfoisoftálico (0,375 moles), 78,8 g de ácido hemimelítico (0,375 moles), 212 g de dietilenglicol (2,0 moles), 37,5 g de trietilenglicol (0,25 moles) y 29,5 g de hexandiol-1,6
20 (0,25 moles) con 3 g de tetraisopropilato de titanio como catalizador, bajo nitrógeno como sigue: en una hora a 150°, en 2 horas a 165°, en 3 horas a 190°, en una hora a 220°, en 2 horas a 220 - 225°. La mezcla separada por destilación de algo de metanol y agua se separa, la fusión se calienta en-

tonces bajo un vacío de 10 - 12 Torr aún durante 1 hora a 220 - 225°. Se obtienen 635 g de un residuo claro, que convenientemente aún en caliente se diluye con agua a 2160 g de una solución al 30 %. El pH asciende sólo a 3,1, por lo
5 que se neutraliza convenientemente con algo de lejía sódica fuerte. El peso molecular aparente asciende a 1190.

Ejemplo 18

Empleando en el ejemplo 17 en lugar de éster de dimetilo de ácidos 5-sodio-sulfoisoftálico una cantidad equivalente
10 lente del taurida metílico



se obtiene un producto algo más fácilmente soluble en agua.

Ejemplo 19

Empleando en el ejemplo 17 en lugar de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfoisoftálico la misma cantidad en
15 peso de éster de dimetilo de ácido 2-sodiosulfo-tereftálico o éster de dimetilo de ácido 4-sodiosulfo-ftálico, se obtienen productos con propiedades algo modificadas.

Ejemplo 20

75 moles-% de IPA; 15 moles-% de SIM; 10 moles-% de PMSA;
100 moles-% de DEG.

5 En el mismo aparato de ensayo como descrito en el
ejemplo 1 se condensan 311 g de ácido isoftálico, 111 g de
éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfo-isoftálico, 54,5 g
de dianhídrido de ácido piromelítico y 265 g de dietilengli-
col se condensan como sigue: primeramente se calienta bajo
10 nitrógeno en el transcurso de una hora a 150° y después se au-
menta la temperatura por hora en 10°, hasta que, finalmente,
después de 6 horas se hayan alcanzado los 210°. Se calienta
aún durante 2 horas bajo nitrógeno a 210° - 215° y se aplica
entonces durante 10 minutos un vacío de 10 -12 mm. Se obtienen
640 g de residuo de color ámbar, que en agua pura se disuelve
15 lechoso-coloidal con un pH de aproximadamente 2,2. Esta solu-
ción se ajusta convenientemente con unos 85 cc de lejía sódica
al 25 % a un pH de 6,0, con lo que se obtiene un aspecto
claro como el agua y se diluye a 2140 g = ajuste al 30 %.
El peso molecular aparente asciende, a pesar de la viscosidad
20 relativamente alta, sólo a unos 730.

Este producto es especialmente bien adecuado como
solidificador de pelo.

Ejemplo 21

Un producto similar al del ejemplo 20 se obtiene si en el ejemplo 20 el ácido isoftálico se sustituye total o parcialmente por una cantidad equivalente de su éster de dime-
5 tilo, de dietilo, de dipropilo o de dibutilo. Estos productos resultarán menos ácidos contra mayor sea su proporción de éster.

Productos con propiedades modificadas se obtienen si en el ejemplo 20 una parte del dietilenglicol se sustituye
10 por uno o varios otros bisalcoholes, por ejemplo, por

- b.) 90 moles-% de DEG; 10 moles-% de PEG 1000
- c.) 80 moles-% de DEG; 20 moles-% de PEG 400
- d.) 70 moles-% de DEG; 30 moles-% de PEG 300
- e.) 60 moles-% de DEG; 10 moles-% de dipropilenglicol; 10 mo-
15 les-% de monoetilenglicol; 20 moles-% de PEG 600.

Ejemplo 22

50 moles-% de IPA; 20 moles-% de DMT; 10 moles-% de SIM;
20 moles-% de ácido cítrico; 100 moles-% de dietilenglicol.

En el mismo aparato de ensayo como descrito en el
20 ejemplo 1 se calientan 207,5 g de ácido isoftálico, 97 g de éster de dimetilo de ácido tereftálico, 74 g de éster de dimetilo de ácido 5-sodio-sulfo-isoftálico, 96 g de ácido cítrico, 265 g de dietilenglicol y 2 g de tetraisopropilato de titanio bajo nitrógeno en el transcurso de una hora a 150°, des-

pués en el transcurso de 2 horas a 165° , en el transcurso de 3 horas a 190° , en el transcurso de otra hora a 220° , entonces durante 2 horas a $220 - 225^{\circ}$ y, finalmente, aún durante media hora en vacío de 10 - 12 Torr a $220 - 225^{\circ}$. El metanol
5 y el agua se separan así por destilación. Quedan 590 g de residuo marronáceo, que se puede diluir bien con agua a 1970 g de una solución al 30 % del pH 3,1. Como esta acidez fuerte puede influenciar la duración de la solución acuosa se diluye convenientemente primero sólo a 1870 g, se neutraliza con
10 lejía sódica al 25 % y sólo entonces se completa con el disolvente que falta. Un ligero enturbiamiento se puede eliminar agitando con 20 g de tierra de infusorios y prensando a través de un filtro de presión. El peso molecular aparente de este poliéster se encuentra en 1510.

15 Ejemplo 23

Un producto similar al del ejemplo 22 se obtiene si en el ejemplo 22 en lugar del ácido cítrico se emplean 20 moles-% de ácido tartárico.

Ejemplo 24

20 70 moles-% de IPA; 10 moles-% de MA; 20 moles-% de TMSA;
100 moles-% de DEG.

En el mismo aparato de ensayo como descrito en el ejemplo 1 se calientan 290 g de ácido isoftálico, 24,5 g de

anhídrido de ácido maléico, 265 g de dietilenglicol y 0,7 g de di-terc.butil-hidroquinona bajo buena agitación y bajo nitrógeno en el transcurso de una hora a 160°. Después se sigue calentando como sigue: en el transcurso de una hora hasta 180°,
5 en el transcurso de una hora hasta 200°, en el transcurso de una hora hasta 220°, después durante 2 horas a 220 - 225°. Se enfría entonces pasajeramente a 150° y a esta temperatura se introducen y agitan en porciones en el transcurso de media hora 96 g de anhídrido de ácido trimelítico. Después se calien-
10 ta en el transcurso de una hora de nuevo a 220° y el contenido del matraz se agita bien durante 2 horas a 220 - 225°. Se aplica entonces un vacío a la trompa de agua de 10 - 15 Torr y se mantiene aún durante otra media hora a esta temperatura. Se obtienen 598 g de residuo viscoso de color ámbar, que
15 se deja enfriar bajo vacío a 100°. Sólo entonces se retira el vacío y nuevamente se conduce nitrógeno a través del aparato. En el transcurso de una hora se introduce y agita ahora (a 100°) una solución de 50 g de bisulfito sódico en 100 cc de agua. Se sigue agitando aún durante 3 horas a 100° y final-
20 mente se diluye con agua a 3240 g. Se obtiene una solución al 20 % casi clara, acuosa, pero aún ácida, que para evitar la hidrólisis se ajusta inmediatamente con unos 80 cc de lejía sódica al 25 % a un pH de 6,5. El peso molecular aparente de este policondensado se encuentra en 1400, medido osmomé-
25 tricamente como siempre en DMF.

Ejemplo 25

5 Empleado en el ejemplo 24 en lugar del anhídrido del ácido maléico una cantidad equivalente de anhídrido de ácido itacóico, se obtiene un producto con propiedades similares.

Ejemplo 26

10 Sustituyendo en el ejemplo 24 0,25 moles de dietilenglicol por una cantidad equivalente de polietilenglicol 300, 600 ó 1000, se obtienen productos con propiedades algo modificadas.

Ejemplo 27

50 moles-% de IPA; 15 moles-% de SIM; 15 moles-% de MA; 20 moles-% de TMSA; 60 moles-% de DEG; 40 moles-% de butandiol-1,4.

15 En el mismo aparato de ensayo como descrito en el ejemplo 1 se calientan 207,5 g de ácido isoftálico, 111 g de SIM, 37 g de anhídrido de ácido maléico, 159 g de dietilenglicol, 90 g de butandiol-1,4, 1 g de isopropilato de titanio y 1 g de di-terc.butil-hidroquinona como sigue bajo atmósfera
20 de nitrógeno: primeramente en el transcurso de una hora a 150°, después se aumenta la temperatura, por hora, en 15° hasta 220° y finalmente se mantiene durante 4 horas a 220 - 225°. Pasajeramente se enfría entonces a 150° y en el transcurso de media hora se introduce y agita (bajo nitrógeno) en por-

ciones 96 g de anhídrido de ácido trimelítico. Se vuelve a calentar entonces, de nuevo, a 200°, durante una hora a 200 - 210°, durante una hora a 210 - 220°, durante 2 horas a 220 - 225°, y, finalmente, se aplica a la última temperatura aún
5 durante media hora un vacío a la trompa de agua de 10 - 15 mm. La fusión viscosa se deja enfriar entonces a 100° y bajo agitación se introducen entonces (bajo nitrógeno) una solución acuosa de 75 g de bisulfito sódico en 150 g de agua en el transcurso de una hora. Se sigue agitando aún durante 3 horas a
10 100°, después se diluye la pasta viscosa con agua a una solución al 20 % y con lejía sódica al 25 % se ajusta un pH de aproximadamente 6,5. El peso molecular aparente de la solución algo coloidal se encuentra en 1550.

Ejemplo 28

15 85 moles-% de DMI; 15 moles-% de K-SIM; 90 moles-% de TEG; 20 moles-% de TME.

En el mismo aparato de ensayo como descrito en el ejemplo 1 se calientan 247,35 g de éster de dimetilo de ácido isoftálico (1,275 moles), 70,2 g de éster de dimetilo de ácido potasio-sulfoisoftálico (0,225 moles), 202,5 g de trietilen
20 glicol (1,35 moles), 3 g de isopropilato de titanio y 4 g de metilato potásico bajo atmósfera de nitrógeno y bajo buena agitación en el transcurso de una hora a 130°, con lo que comienza a separarse el metanol por destilación. La tempera-

tura de reacción se aumenta, por hora, en 15° hasta 220° . Después se sigue agitando durante 4 horas primeramente bajo nitrógeno a $220 - 225^{\circ}$, finalmente aún durante 8 horas bajo un vacío de 10 - 15 mm. La temperatura interior se baja entonces pasajeramente a 150° y a esta temperatura se introducen y agitan en el transcurso de 15 minutos, en porciones, 36 g de trimetiloletano (0,3 moles). A continuación se calienta bajo nitrógeno durante 4 horas a $210 - 215^{\circ}$, finalmente se aplica bajo esta temperatura aún durante una hora un vacío de 10 - 15 mm. Se obtiene una fusión muy viscosa, que en agua se puede diluir a una solución clara al 20 %, coloidalmente algo enturbiada. El peso molecular aparente del policondensado así obtenido se encuentra en 2200.

Ejemplo 29

15 Empleado en el ejemplo 28 en lugar de 202,5 g de trietilenglicol sólo 122,5 g (0,75 moles), pero, en cambio, además 53,1 g de hexandiol-1,6 (0,45 moles) y 90 g de polietilenglicol 600 (0,15 moles), se obtiene un policondensado claramente más viscoso.

20 Ejemplo 30

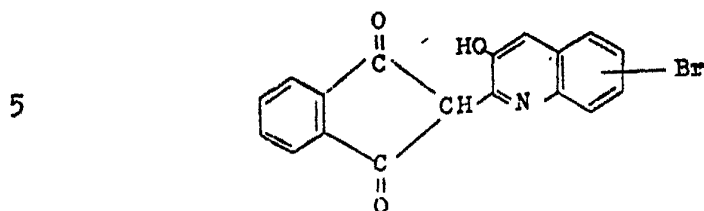
50 moles-% de DMI; 30 moles-% de DMT; 20 moles-% de sodio ácido 5-sulfónico de éster de trimetilo de ácido 1,2,4-benceno tricarboxílico; 110 moles-% de DEG.

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1 se calientan 145,5 g de éster de dimetilo de ácido isoftálico, 87,3 g de éster de dimetilo de ácido tereftálico, 106,2 g de sodio ácido 5-sulfónico de éster de metilo de ácido 1,2,4-benceno-tricarboxílico, 174,9 g de dietilenglicol y 3 g de tetraisopropilato de titanio en el transcurso de una hora bajo nitrógeno a 150°. Después se aumenta la temperatura de reacción, por hora, en 15°. El metanol se separa por destilación. A 205 - 210° se sigue entonces calentando durante 2 horas y, finalmente, se aplica durante 15 - 30 minutos un vacío a la trompa de agua de unos 12 mm, hasta que el contenido del matraz tenga una consistencia altamente tenaz. Se enfría entonces a 120° y después se diluye con agua a una solución al 20%. Esta solución es clara como el agua y líquida. Presenta un pH de aproximadamente 4,5, que mediante adición de algunas gotas de lejía sódica al 25% se eleva a 6,0 - 6,5. El peso molecular medio aparente de este policondensado, medido osmométricamente en DMF, se encuentra entre 1300 y 1400.

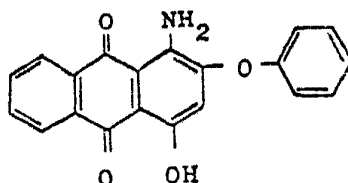
Ejemplo 31

20 Cuerpos bobinados de hilos de poliéster texturizados son fluídos en un baño de teñido HT en una proporción de flota 1 : 10 por una flota de 130°, que se compone de agua blanda del pH 4,5 (ajustado con ácido acético) y 0,5 g de un copoliéster hidrosoluble ramificado según el ejemplo 1.

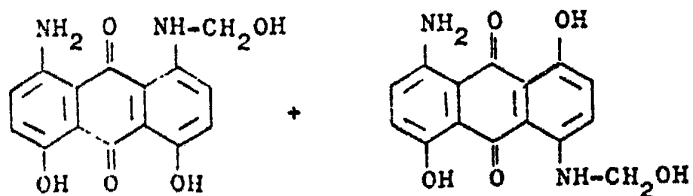
A esta flota se le agregan rápidamente mediante un aparato de exclusión una mezcla previamente dispersada, con agua, de 40°C, de los siguientes colorantes de dispersión en forma comercial: 0,46% del colorante de fórmula I



0,52 % del colorante de de fórmula II



0,17 % del colorante de fórmula III (de partes iguales)



10

La cantidad de flujo a través del cuerpo bobinado se en

cuentra en 20 l/kg por minuto. Después de un tratamiento durante 30 minutos a 130°C se enfría, se evacúa la flota y se limpia reductivamente.

5 Se obtiene un teñido marrón totalmente igualado con total rendimiento del colorante.

10 Efectuando el mismo teñido con los mismos colorantes bajo las mismas condiciones, pero sin la adición del copoliéster ramificado hidrosoluble, pero empleando agentes de dispersión comerciales (a base de condensado de ácido naftalinsulfónico/formaldehído) y agentes auxiliares igualadores (de éster poliglicólico de ácido graso, poliglicol y alquifenoles oxietilados), se obtiene un teñido desigual con grandes diferencias en la intensidad de color y en la tonalidad de color de los distintos cuerpo bobinado en cuestión.

15 Ejemplo 32

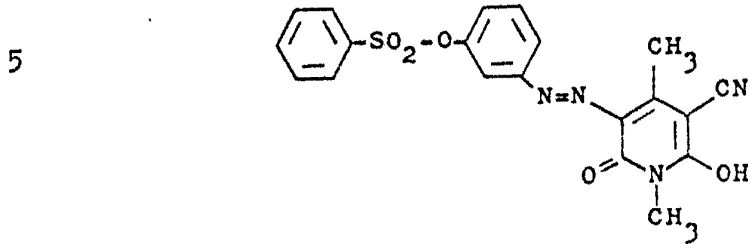
Se procede como en el ejemplo 31, pero utilizando otro poliéster hidrosoluble ramificado según el ejemplo 3. Se tiñe durante 30 minutos a 130°C y se obtiene un teñido marrón totalmente igualado.

20 Sustituyendo en este teñido el poliéster lineal hidrosoluble por agentes de dispersión usuales (a base de condensado de ácido naftalinsulfónico/formaldehído) y agentes igualadores (a base de éster poliglicólico de ácido graso, poliglicol y alquifenoles oxietilados) se obtiene un teñido
25 desigual.

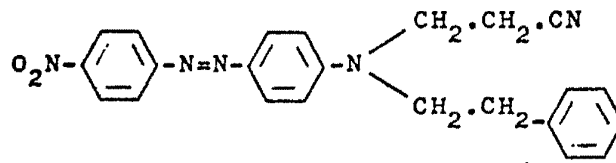
Ejemplo 33

Para realizar el teñido se procede como descrito bajo el ejemplo 31, pero empleando

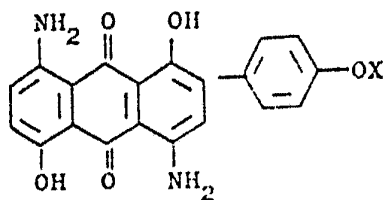
0,4 % del colorante de dispersión de fórmula IV



0,32 % del colorante de dispersión de fórmula V



0,26 % del colorante de fórmula VI



X = 40 % -H
60 % -CH₃

10

Se tiñe durante 25 minutos a 130^oC, se trata ulte-

riormente en forma reductiva y se obtiene un teñido marrón
igualado. Sustituyendo en este teñido el copoliéster hidroso-
luble ramificado por agentes de dispersión y de igualación
comerciales se obtiene un teñido desigual con grandes diferen-
cias en intensidad y tonalidad de color.

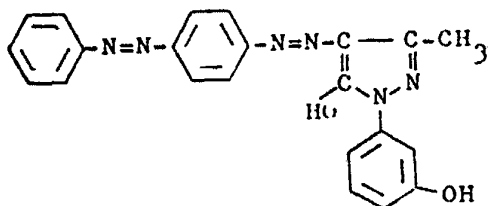
Ejemplo 34

a) Comparación

Cuerpos bobinados de hilos de poliéster texturizados
son fluídos en un aparato de teñido HT en una proporción de
flota de 1 : 12 por una flota de teñido de 30°C, que se compo-
ne de agua blanda ajustada con ácido acético a un pH de 5 y
contiene 0,5 g/l de sodio ácido 2,2'-dinaftil-metan-6,6'-di-
sulfónico.

A esta flota se le agregan 1,5 % del peso de la mer-
cancía de colorante de dispersión con la fórmula VII

15



en una forma de preparación líquida, comercial. En el transcur-
so de 40 minutos se calienta el baño de teñido a 130°C y se ti-

Se durante 30 minutos a esta temperatura. Después se enjuaga en caliente y se trata ulteriormente en forma reductiva.

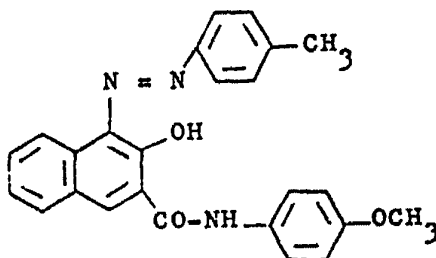
b) Ejemplo

5 Sustituyendo en el teñido arriba descrito el sodio ácido 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico por 0,3 g/l del poliéster ramificado hidrosoluble según el ejemplo 22 y se procede exactamente como arriba descrito, se obtiene un teñido amarillo oro igualado, sólido a la abrasión sin precipitaciones en las bobinas.

10 El colorante hasta ahora inutilizable para el teñido de cuerpos bobinados se puede emplear sin dificultades.

Ejemplo 35

15 Se procede como descrito en el ejemplo 34 bajo b), pero con un 2 % del colorante de dispersión rojo de fórmula VIII



en forma y constitución líquida, hasta ahora no adecuado para

el teñido de cuerpos bobinados, y con 0,7 g/l del poliéster hidrosoluble mencionado en el ejemplo 24.

Se obtiene un teñido escarlata, brillante, igualado, sólido a la abrasión.

5 Si el mismo teñido se efectúa bajo intercambio del poliéster ramificado hidrosoluble por un agente de dispersión comercial, por ejemplo, a base del producto de condensación de formaldehído y cresol, se obtiene un teñido mate, de
10 señal, no sólido a la abrasión por el colorante sedimentado, e inutilizable.

Ejemplo 36

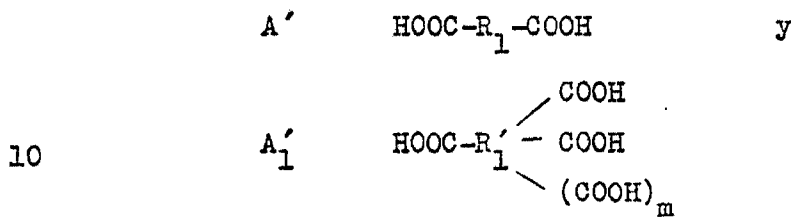
Para la realización del teñido se procede como en el ejemplo 31, pero empleando el colorante de fórmula VIII. Se obtiene un teñido escarlata vivo, sólido a la abrasión
15 e igualado.

Si el copoliéster ramificado hidrosoluble mencionado en el ejemplo 31 se sustituye por el agente de dispersión comercial mencionado en el ejemplo 31, se obtiene un teñido desigual, no sólido a la abrasión e impurificado por el colorante separado por filtración.
20

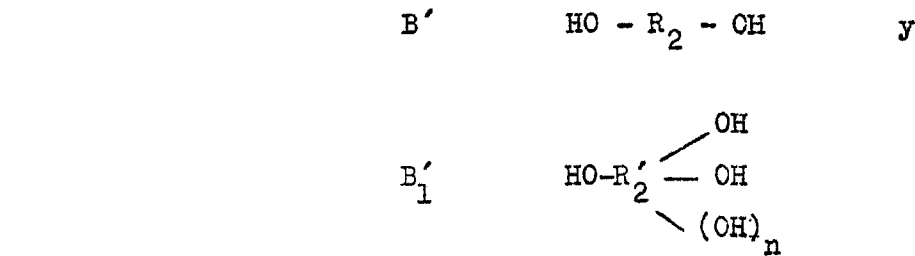
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que, las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren
25 su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de un copoliéster rami-
ficado soluble o dispersable en agua, que tiene un peso molecular
aparente de 600 a 5000 y que contiene grupos SO_3M , donde M sig-
nifica el catión de un metal alcalino, el ión amonium o el resto
5 catiónico de una amina orgánica; caracterizado porque 100 mo-
les-% de un componente ácido policarboxílico compuesto de los
compuestos



o de sus ésteres, anhídridos o cloruros de ácido y 80 a 140
moles-% de un componente poliol compuesto de los compuestos



y donde los compuestos se seleccionan, de manera que estén
presentes 5 a 40 moles-% de grupos SO_3M y 1 a 40 moles-% de
compuestos de fórmula $(A'_1 + B'_1)$,

donde R_1 significa un enlace directo o un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático, que también puede contener además un grupo SO_3M , m representa el número 0, 1 ó 2, R'_1 significa un resto alifático, cicloalifático o aromático, que también puede contener, además, un grupo SO_3M , y que con $m = 0$ es trivalente, con $m = 1$ es tetravalente y con $m = 2$ es pentavalente, R_2 significa un resto divalente alifático, cicloalifático o aralifático, que también puede contener además un grupo SO_3M , n representa el número 0, 1 ó 2, R'_2 significa un resto alifático o cicloalifático, que con $n=0$ es trivalente, con $n = 1$ es tetravalente y con $n = 2$ es pentavalente; se condensan a temperaturas entre 130 y 250°C hasta que el peso molecular medio aparente del producto de condensación, medio en el osmómetro de presión de vapor en dimetilformamida como disolvente se encuentre entre 600 y 5000.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes se seleccionan, de manera que estén presentes 10 a 30 moles-% de grupos SO_3M .

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque se emplean compuestos A'_1 , donde m es 0 ó 1.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque se emplean compuestos B'_1 , donde n es 0 ó 1.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque se emplean 5 - 40 moles-% de compuestos $(A'_1 + B'_1)$.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 -
5, caracterizado porque, referido a los ácidos dicarboxíli-
cos A', se emplean como mínimo 40 moles-% de ácidos benceno-
dicarboxílicos o bien de sus ésteres o anhídridos, siempre
5 que existan, que también pueden llevar, además, un grupo
SO₃M.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 -
6, caracterizado porque, referido a los ácidos dicarboxíli-
cos A', se pueden emplear como mínimo 40 moles-% de ácido
10 isoftálico o de sus ésteres, que también pueden llevar, ade-
más, un grupo SO₃M.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 7, caracterizado porque los compuestos B' se seleccionan,
de manera que estén presentes como mínimo 40 moles-% de
15 dietilenglicol y/o trietilenglicol.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 8, caracterizado porque como ésteres se seleccionan aqué-
llos con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 9, caracterizado porque una parte de los compuestos A' y
20 B' se sustituyen por compuestos de fórmula

existiendo entre dos puentes éter o bien átomos de oxígeno
2 a 10 átomos de carbono, un resto divalente de un polietilen-
glicol del peso molecular 300 a 2000 o de un etilenpropilen-
poliglicol del peso molecular 300 a 2000, un resto divalente
5 cicloalifático con 6 a 10 átomos de carbono, un resto di-
valente aralifático con 8 a 14 átomos de carbono.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 13, caracterizado porque los compuestos A' se seleccionan,
de manera que R_1 signifique un resto divalente alifático con
10 2 a 8 átomos de carbono, un resto divalente cicloalifático
con 6 a 8 átomos de carbono, un resto divalente aromático con
6 a 12 átomos de carbono.

15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 14, caracterizado porque los compuestos C' se seleccionan,
de manera que R_3 signifique un resto divalente alifático con
15 1 a 10 átomos de carbono, un resto divalente cicloalifático
con 6 a 11 átomos de carbono, un resto divalente aralifático
con 8 a 12 átomos de carbono.

16.- Procedimiento para la obtención de copoliés-
20 teres de la reivindicación 1, caracterizado porque
100 moles-% de un componente ácido policarboxílico, compues-
to de los compuestos

que estén presentes 10 a 30 moles-% de compuestos con enlaces C-C insaturados.

5 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 16-17, caracterizado porque se emplean compuestos A_1' , donde m significa 0 ó 1.

19.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 - 18 caracterizado porque se emplean compuestos B_1' , donde n significa 0 ó 1.

10 20.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 - 19, caracterizado porque se emplean 5 a 40 moles-% de compuestos ($A_1' + B_1'$).

15 21.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 - 20, caracterizado porque, referido a los ácidos dicarboxílicos A' , se emplean como mínimo 40 moles-% de ácidos benceno-dicarboxílicos o bien de sus ésteres o anhídridos, siempre que existan.

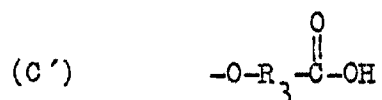
20 22.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 - 21, caracterizado porque, referido a los ácidos dicarboxílicos A' , se emplean como mínimo 40 moles-% de ácido isoftálico o de sus ésteres.

23.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 - 22, caracterizado porque los compuestos B' se seleccionan, de manera que como mínimo estén presentes 40 moles-% de

dietilenglicol y/o trietilenglicol.

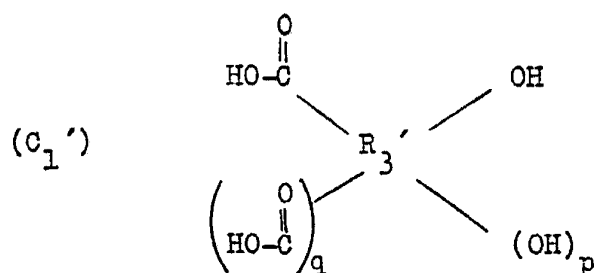
24.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 - 23, caracterizado porque como ésteres se seleccionan aquéllos con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono.

5. 25.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 - 24, caracterizado porque una parte de los compuestos A' y B' se sustituyen por compuestos de fórmula



10 donde R_3 significa un resto divalente, alifático, cicloalifático o aralifático.

26.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 - 25, caracterizado porque una parte de los compuestos A_1' y B_1' se sustituyen por compuestos de fórmula



15 donde q significa 0, 1, 2 ó 3, p significa 0, 1, 2 ó 3 y p + q se seleccionan, de manera que (q + p) sea 1, 2 ó 3 y R_3' significa un resto alifático.

27.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 -
26, caracterizado porque los compuestos C_1' se seleccionan,
de manera que $(q + p)$ sea 1 ó 2.

5 27 28.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 -
caracterizado porque los compuestos B' se seleccionan,
de manera que R_2 signifique un resto divalente alifático con
2 a 10 átomos de carbono, un resto divalente alifático inte-
rrumpido por puentes éter con un peso molecular hasta 2000,
existiendo entre dos puentes éter o bien átomos de oxígeno
10 2 a 10 átomos de carbono, un resto divalente de un polietilen-
glicol del peso molecular 300 a 2000 o de un etilenpropilen-
poliglicol del peso molecular 300 a 2000, un resto divalente
cicloalifático con 6 a 10 átomos de carbono, un resto di-
valente aralifático con 8 a 14 átomos de carbono.

15 29.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 -
28, caracterizado porque los compuestos A' se seleccionan,
de manera que R_1 signifique un resto divalente alifático con
2 a 8 átomos de carbono, un resto divalente cicloalifático
con 6 a 8 átomos de carbono, un resto divalente aromático con
20 6 a 12 átomos de carbono.

30.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 -
29, caracterizado porque los compuestos C' se seleccionan,
de manera que R_3 signifique un resto divalente alifático con
1 a 10 átomos de carbono, un resto divalente cicloalifático
25 con 6 a 11 átomos de carbono, un resto divalente aralifático

con 8 a 12 átomos de carbono.

31.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 a 30, caracterizado porque como compuestos HSO_3M se emplea el compuesto HSO_2Na .

5

32.- Procedimiento de obtención de un copoliéster ramificado soluble o dispersable en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 70 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAYO 1977

CASELLA FARBWERKE MAINKUR
AKTIENGESELLSCHAFT.

