

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 NOV. 1978

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

11	NUMERO	10	A1
21	462915		
22	FECHA DE PRESENTACION		



ESPAÑA

Case 1-10726/1+2/+

**PATENTE DE INVENCION**

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
75947 76778	6 Octubre 1976 16 Febrero 1977	Luxemburgo Luxemburgo
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C//C09B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ARALIFATICOS ANIONICOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Alfred Berger		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

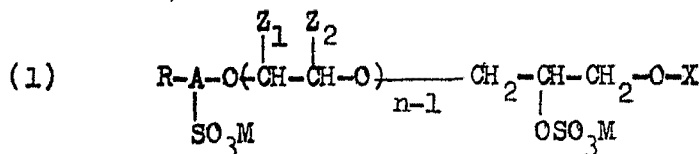
=====

Este invento se refiere a compuestos aralifáticos aniónicos, a un procedimiento para sintetizarlos y a su empleo como auxiliares de tintorería en la tinción de material sintético de fibra de poliamida con colorantes aniónicos.

5.

Los compuestos aralifáticos aniónicos a que se refiere este invento corresponden a la fórmula general

10.



en la que

- A significa un radical aromático mononuclear o binuclear,
- R significa alquilo de 4 a 22 átomos de carbono,
- 15. X significa alquilo de 1 a 18 átomos de carbono,
- Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> significan el uno hidrógeno y el otro hidrógeno o metilo,
- M significa un catión y
- n significa 1 a 21.

20.

A significa preferentemente un radical de benceno, naftalina o difenilo, que eventualmente está todavía ulteriormente substituído. En calidad de substituyentes entran en cuenta, por ejemplo, hidroxilo, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o halógenos (como, por ejemplo, cloro).

25.

De preferencia A representa un radical del benceno, que puede estar substituído todavía con hidroxilo, cloro, metilo o metoxilo. En especial, A significa un radical de benceno insubstituído.

5. Los substituyentes alquílicos R y X pueden ser lineales o ramificados. Ejemplos de radicales alquílicos son n-butilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, pentilo terciario, n-hexilo, n-octilo, octilo terciario, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, dodecilo, penta-  
10. decilo y octadecilo. X puede ser además metilo, etilo, n-propilo o isopropilo, mientras que R puede representar también eicosilo o docosilo.

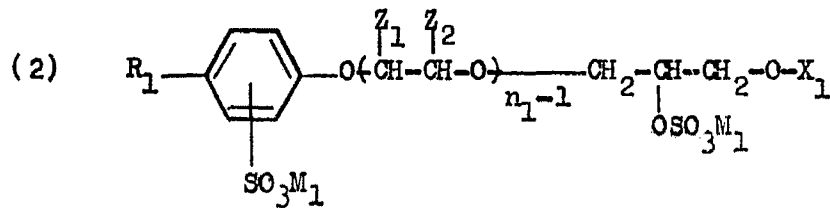
15.  $Z_1$  es de preferencia hidrógeno, mientras que  $Z_2$  puede significar hidrógeno o también metilo. En particular,  $Z_1$  y  $Z_2$  son ambos hidrógeno.

20. En calidad de catión, M puede representar, por ejemplo, hidrógeno, un metal alcalino (en especial sodio o potasio), un metal alcalinotérreo (en especial magnesio o calcio) o un grupo de amonio. La expresión "grupo de amonio" se refiere en la forma como aquí se emplea tanto al amonio ( $NH_4^+$ ) como a grupos amónicos substituídos.

25. Estos últimos se derivan, por ejemplo, de aminas alifáticas, como la di- o tri-etilamina y la mono-, di- o tri-etanolamina, de aminas cicloalifáticas, como la ciclohexilamina, o de aminas heterocíclicas, como la piperidina, la morfolina o la piridina. M significa preferentemente hidrógeno, un metal alcalino o amonio, mien-

tras que  $n$  es de conveniencia 1 a 6, de preferencia 1 a 3 y en particular 1.

Compuestos aralifáticos aniónicos de importancia práctica conformes a este invento corresponden a la fórmula general



10. en la que

$R_1$  significa alquilo de 4 a 18 átomos de carbono, y preferentemente de 9 a 12 átomos de carbono,

15. de  $Z_1$  y  $Z_2$  uno significa hidrógeno y el otro significa hidrógeno o metilo (de preferencia, hidrógeno),

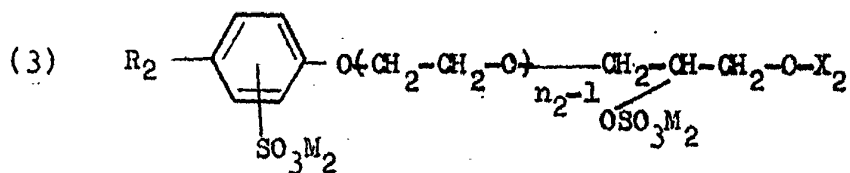
$X_1$  significa alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono,

20.  $M_1$  significa hidrógeno, metal alcalino o un grupo de amonio y

$n_1$  significa 1 a 6, preferentemente 1 a 3.

25. De paso,  $M_1$  es, como metal alcalino, especialmente sodio o potasio y, como grupo de amonio, especialmente amonio o el grupo de trimetilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio o trietanolamonio.

Tienen interés muy especial los compuestos aralifáticos aniónicos de la fórmula general

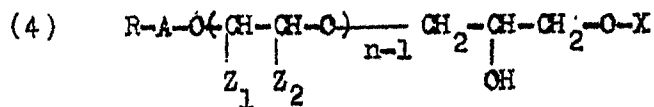


en la que

5.  $R_2$  significa alquilo de 9 a 12 átomos de carbono,
- $X_2$  significa alquilo de 4 a 8 átomos de carbono,
- $M_2$  significa hidrógeno, metal alcalino o amonio y
10.  $n_2$  significa 1 a 3, de preferencia 1.

Los compuestos aralifáticos aniónicos conformes a este invento se sintetizan tratando con un agente de sulfonación un compuesto aralifático de la fórmula general

15.

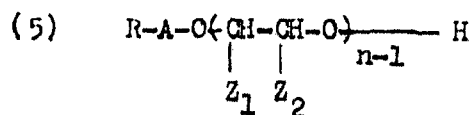


en la que

20.  $A, R, X, Z_1, Z_2$  y  $n$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

y, eventualmente, convirtiendo en una sal el producto de la sulfonación.

25. Los compuestos de la fórmula (4) necesarios como materias de partida se sintetizan, por ejemplo, mediante reacción de un compuesto de la fórmula



en la que

5. A, R, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

con un compuesto de éter glicidílico de la fórmula



en la que

X tiene el mismo significado que antes.

15. Esta reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de un catalizador ácido o alcalino, como, por ejemplo, sodio, potasio, hidróxido sódico o potásico, metilato sódico o potásico o trifluoroeterato bórico.

20. El tratamiento conforme a este invento de las materias de partida de la fórmula (4) con los agentes de sulfonación se efectúa convenientemente por métodos corrientes; por ejemplo, con ácido sulfúrico concentrado, con trióxido de azufre, con óleum o, de preferencia, con ácido clorosulfónico. Se realiza más ventajosamente en un disolvente que sea inerte en las condiciones de la

25. reacción. Como tales disolventes entran en cuenta por ejemplo los clorohidrocarburos, como el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el cloruro de etileno, el cloruro de metileno, el tricloroetileno, el tricloroetano, etc., pero preferentemente el acetato de etilo, el fosfo-

- nato de dimetilmetano o el éter dietílico de dietilenglicol. El intervalo de temperatura para la sulfonación se halla convenientemente entre 5 y 100° C, de preferencia entre 50 y 70° C. Los ácidos libres que se originan pueden ser convertidos a continuación en las sales alcalinas o amónicas respectivas. La conversión en sales se efectúa de la manera ordinaria, por adición de bases, como, por ejemplo, amoníaco, monoetanolamina, trietanolamina o, de preferencia, hidróxidos de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico o potásico), a la temperatura del ambiente (20-30° C). De esta manera se pueden obtener preparados acuosos que contienen, por ejemplo, de 25 a 40 % del producto de sulfonación.
- 5.
- 10.

- Según la magnitud de los radicales R y X, así como según las condiciones de actuación, pueden obtenerse preparados turbios, los cuales sin embargo se convierten en soluciones límpidas por dilución con agua. Los eventuales preparados turbios pueden también convertirse en productos límpidos por adición de un solubilizante, como en especial la urea.
- 15.
- 20.

- Los nuevos compuestos aralifáticos aniónicos se utilizan como agentes auxiliares de tintorería, particularmente como agentes igualadores en la tinción o la estampación de material sintético de fibra de poliamida con colorantes aniónicos. Materiales de fibra adecuados son los de ácido adípico y hexametildiamina (poliamida 6,6), de  $\epsilon$ -caprolactama (poliamida 6), de ácido  $\omega$ -aminoundecánico (poliamida 11), de ácido  $\omega$ -amino-
- 25.

enántico (poliamida 7), de ácido  $\omega$ -aminopelargónico (poliamida 8) o de ácido sebácico y hexametildiamina (poliamida 6,10). Los materiales de fibra de poliamida pueden emplearse también como tejidos mixtos entre sí o con otras fibras, por ejemplo como mezclas de poliamida/lana o de poliamida/poliéster.

5. El material de fibra puede hallarse en los más diversos estadios de elaboración; por ejemplo, en forma de copos, género de malla como el género de punto o el tricot, ovillos, husadas, materias de vellón de fibra o, preferentemente, tejidos.

10. En el caso de los colorantes aniónicos se trata por ejemplo de sales de colorantes monoazoicos, disazoicos o poliazoicos desmetalizados o portadores de metal pesado, con inclusión de los colorantes formazánicos y asimismo de los antraquinónicos, xanténicos, nitrosos, trifenilmetánicos, naftoquinonimínicos y ftalcianínicos. También son interesantes los colorantes complejos de metal 1:1 y 1:2. El carácter aniónico de estos colorantes puede ser impartido por la formación de complejo metálico únicamente y/o por substituyentes ácidos salígenos, como los grupos de ácido carboxílico, los grupos de ésteres sulfúricos o fosfónicos, los grupos de ácido fosfónico o los grupos de ácido sulfónico. Estos colorantes pueden presentar también en la molécula las agrupaciones llamadas reactivas, que con la poliamida que se ha de teñir establecen un enlace covalente. Se prefieren los colorantes llamados ácidos.

15.

20.

25.

La cantidad de los colorantes añadidos al baño se determina según la intensidad de color que se desee; en términos generales, se han acreditado cantidades de 0,1 a 10 % en peso respecto al material de fibra incluido.

5.

Los baños tintóreos pueden contener ácidos minerales, como ácido sulfúrico o fosfórico; ácidos orgánicos, de conveniencia inferiores; ácidos carboxílicos alifáticos, como el ácido fórmico, el acético o el oxálico; y/o sales, como el acetato de amonio, el sulfato de amonio o, de preferencia, el acetato sódico. Los ácidos sirven sobre todo para el ajuste del índice de pH de los baños empleados según este invento, índice que normalmente es de 3,5 a 6,5 y preferentemente de 4 a 6.

10.

15.

Los baños tintóreos pueden contener todavía los electrólitos, dispersantes, antiespumantes y humectantes que son corrientes.

20.

Las tinciones se realizan con ventaja en baño acuoso, por el procedimiento de extracción. La relación del líquido puede en consecuencia elegirse dentro de una amplia gama, por ejemplo desde 1:1 hasta 1:100 y preferentemente desde 1:10 hasta 1:50. Las cantidades de aplicación con que se añaden a los baños tintóreos los nuevos compuestos aralifáticos aniónicos oscilan entre 0,5 y 10 % en peso, y preferentemente entre 1 y 3 % en peso, respecto al peso del género que

25.

se ha de teñir. Se tiñe convenientemente a temperatura en la escala desde 75° C hasta el punto de ebullición, y preferentemente a temperatura de 90 a 98° C.

- De preferencia se introduce el material
5. textil en un baño que tenga una temperatura de 40 a 50° C y se trata el material durante 5 a 15 minutos a esta temperatura. Luego se añaden los colorantes a temperatura de 40 a 60° C y se aumenta despacio la temperatura del baño para teñir al punto de ebullición durante 20
10. a 90 minutos y preferentemente durante 30 a 60 minutos. Al final se enfría el baño tintóreo y, como de ordinario, se enjuaga el material teñido y se le seca.

- La tinción del material sintético de fibra de poliamida puede efectuarse también por un procedimiento de estampación o batanado. Para ello la pasta
15. de estampar, eventualmente espesada, o el líquido, que contienen colorante, el compuesto aralifático aniónico conforme a este invento, ácido y eventualmente otros suplementos, se estampa o batana sobre la fibra, de
20. preferencia a temperatura entre 10° C y 40° C. El material de fibra batanado o estampado se somete luego a un tratamiento térmico, como por ejemplo vaporización, de preferencia a temperaturas de 98 a 105° C y con presión sobreatmosférica, de conveniencia por 10 a 30 minutos.
- 25.

Los nuevos compuestos aralifáticos aniónicos constituyen valiosos agentes auxiliares de la tintorería para la tinción de material sintético de fibra de poli-

amida. Estos materiales se pueden teñir uniformemente con los colorantes aniónicos, en particular con los colorantes llamados ácidos, y se evita así la tinte barrada, ocasionada por el material, que aparece especialmente en los tejidos y las mezclas de fibra de poli-  
5. amida.

Otras ventajas son la escasa formación de espuma de los baños tintóreos que contienen los compuestos aralifáticos aniónicos conformes a este invento, la buena solubilidad en agua y la buena compatibilidad con otras sustancias existentes en el baño tintóreo, por lo que aun tiñendo a mayor temperatura y por tiempo más prolongado no se llegan a producir precipitaciones ni depositaciones indeseadas sobre el material de fibra.  
10. Los productos conformes a este invento actúan estabilizando los baños tintóreos, por lo que éstos conservan toda su eficacia durante todo el proceso tintóreo.  
15.

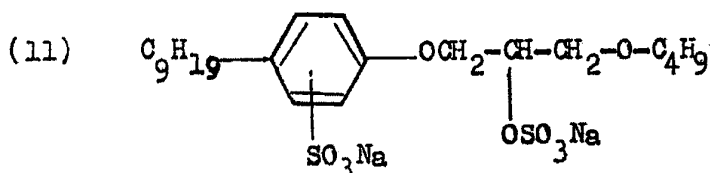
En los ejemplos que siguen, los porcentajes son porcentajes en peso y las partes son partes en peso.

#### Ejemplo 1

a) A 60-70° C, se agitan durante una hora 220 g de p-nonilfenol con 2 g de hidróxido sódico en polvo. Se dejan instilar luego durante 45 minutos 140 g de éter butilglicídico con un peso de equivalentes de epóxido de 137 g, se calienta hasta una temperatura externa de  
25. 120° C y se mantiene durante 3 horas esta temperatura externa. La temperatura interna aumenta así transito-

riamente hasta 145° C. A continuación, para terminar la reacción, se mantiene la mezcla reaccional a 150-160° C durante 1 a 3 horas todavía.

5. b) En un matraz redondo se instilan 106 g de ácido clorosulfónico, a 60° C y durante 2 horas, en 144 g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de acetato de etilo. A continuación se mantiene a 60° C la mezcla de sulfonación durante dos horas más. Luego se añade la mezcla reaccional, a 20-25° C y en el curso de 3 horas, a una mezcla de 163 g de solución al 30 % de hidróxido sódico y 120 g de agua, mientras se cuida por adición suplementaria de solución de hidróxido sódico que el pH de la solución no descienda a menos de 7-9. El producto obtenido de esta reacción se ajusta luego con agua a un peso final de 630 g, lo que da una solución límpida que contiene alrededor de 35 % del producto de sulfonación de la fórmula
- 10.
- 15.



Una solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa) tiene a 20° C una tensión superficial de 39,7 dinas/cm.

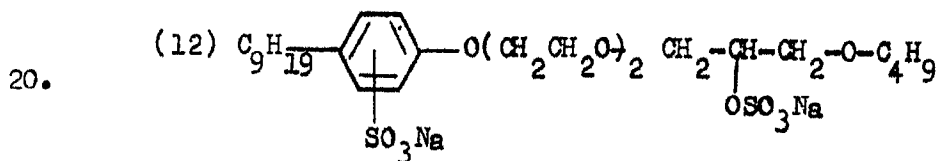
Ejemplo 2

25. a) Se agitan a 60-70° C durante una hora 308 g de un aducto de 1 mol de p-nonilfenol y 2 moles de óxido de etileno con 2 g de hidróxido sódico en polvo. Luego

se instilan en el curso de 45 minutos 140 g de éter butilglicídico con un peso de equivalentes de epóxido de 137 g, se calienta hasta temperatura externa de 120° C y durante 3 horas se mantiene esta temperatura externa.

5. La temperatura interna aumenta así transitoriamente hasta 132° C. A continuación, para terminar la reacción, se mantiene la mezcla reaccional a 150-160° C durante 1 a 3 horas todavía.

10. b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y durante 2 horas 106 g de ácido clorosulfónico en 179,2 g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de acetato de etilo. El producto de sulfonación obtenido se añade, de la misma manera que se ha descrito en b) del Ejemplo 1, en 163 g de solución al 30 % de hidróxido sódico y 120 g de agua. La solución resultante se ajusta con agua a un peso final de 724 g. Se obtiene una solución límpida que contiene alrededor de 35 % del producto de sulfonación de la fórmula



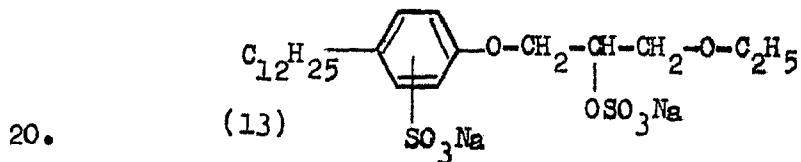
Tensión superficial a 20° C: 37,5 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa).

### Ejemplo 3

25. a) Se agitan a 60-70° C durante una hora 256 g de p-dodecilfenol con 2 g de hidróxido sódico en polvo. Luego se instilan en el curso de 45 minutos 108 g de

éter etilglicídico con un peso de equivalentes de epóxido de 105 g, se calienta hasta 120° C de temperatura externa y se mantiene esta temperatura durante 3 horas. La temperatura interna sube así transitoriamente hasta 150° C. Para terminar la reacción de la mezcla, se la mantiene a 150-160° C durante 1 a 3 horas todavía.

5. b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y durante 2 horas 106 g de ácido clorosulfónico en 145,6 g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de acetato de etilo. La mezcla de sulfonación resultante se añade, de la misma manera que se ha descrito en b) del Ejemplo 1, en 163 g de solución al 30 % de hidróxido sódico y 120 g de agua. La solución obtenida se ajusta luego con agua hasta un peso final de 632 g. Se obtiene una solución límpida que contiene alrededor de 35 % del producto de sulfonación de la fórmula



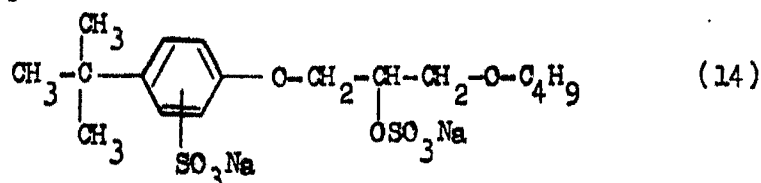
Tensión superficial a 20° C: 40,7 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa).

#### Ejemplo 4

25. a) A 60-70° C se agitan durante una hora 150 g de p-tercibutilfenol con 2 g de hidróxido sódico en polvo. Luego se instilan en el curso de 45 minutos 140 g de éter butilglicídico con un peso de equivalentes de epóxido

de 137 g, se calienta hasta temperatura externa de 120° C y se mantiene esta temperatura externa durante 3 horas. La temperatura interna sube así transitoriamente hasta 136° C. Para terminar la reacción, se mantiene luego la mezcla reaccional a 150-160° C durante 1 a 3 horas todavía.

5.  
10.  
15.  
b) En un matraz redondo, se instilan a 60° C y durante 2 horas 106 g de ácido clorosulfónico en 116 g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de acetato de etilo. La mezcla de sulfonación obtenida se añade, de la misma manera que se ha descrito en b) del Ejemplo 1, a 163 g de solución al 30 % de hidróxido sódico y 120 g de agua. La solución resultante se ajusta luego con agua a un peso final de 602 g. Se obtiene una solución límpida que contiene alrededor del 30 % del producto de sulfonación de la fórmula



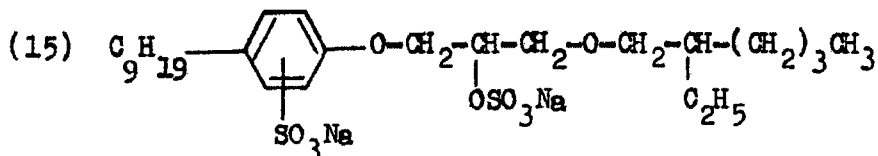
20.  
Una solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa) tiene una tensión superficial de 54,5 dinas/cm a 20° C.

#### Ejemplo 5

25.  
a) Se agitan a 60-70° C durante una hora 220 g de p-nonilfenol con 2 g de hidróxido sódico en polvo. En el curso de 45 minutos se instilan luego 200 g de éter 2-etilhexilglicidílico, de un peso de equivalentes de epóxido de 198 g, se calienta hasta 120° C de temperatura

externa y se mantiene durante 3 horas esta temperatura. La temperatura interna sube así transitoriamente hasta 133° C. Para terminar la reacción, se mantiene la mezcla reaccional a 150-160° C durante 1 a 3 horas todavía.

5.            b)            En un matraz redondo se instilan a 60° C y durante 2 horas 106 g de ácido clorosulfónico en 168 g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de acetato de etilo. La mezcla de sulfonación resultante se añade, de la misma manera que se ha descrito en b) del Ejemplo 1, a 163 g de solución al 30 % de hidróxido sódico y 120 g de agua. El producto obtenido se ajusta luego con agua a un peso final de 684 g. Se obtiene un preparado viscoso, turbio, que se disuelve bien en agua y que contiene alrededor de 35 % del producto de sulfonación de la fórmula
- 10.
- 15.



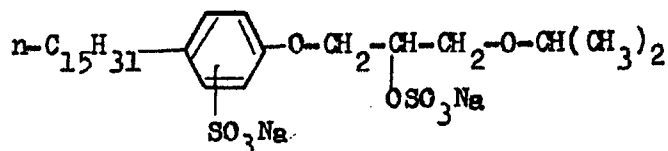
20. Tensión superficial a 20° C: 35,7 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa).

#### Ejemplo 6

- a)            Se agitan a 60-70° C durante una hora 304 g de n-pentadecilfenol con 2 g de hidróxido sódico en polvo. Se instilan luego en el curso de 45 minutos 126 g de éter isopropilglicídico, con un peso de equivalentes de epóxido de 123 g, se calienta hasta 120° C de temperatura externa y se mantiene durante 3 horas esta tempe-
- 25.

ratura. La temperatura interna sube así transitoria-  
mente hasta 128° C. A continuación, para terminar la  
reacción, se mantiene la mezcla reaccional a 150-160°  
C durante 1 a 3 horas todavía.

5.           b)           En un matraz redondo se instilan a 60° C  
y durante 2 horas 106 g de ácido clorosulfónico en 172  
g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de  
acetato de etilo. La mezcla de sulfonación obtenida se  
añade, de la misma manera que se ha descrito en b) del  
10. Ejemplo 1, a 163 g de solución al 30 % de hidróxido  
sódico y 120 g de agua. El producto resultante se ajusta  
luego con agua a un peso final de 658 g. Se obtiene un  
preparado viscoso, turbio, que se disuelve bien en agua  
y que contiene alrededor de 35 % del producto de sulfo-  
15. nación de la fórmula



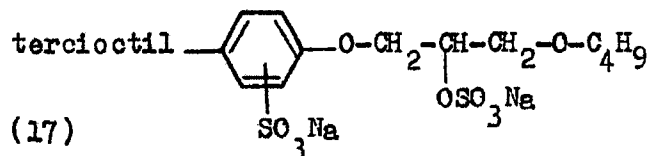
20. Tensión superficial a 20° C: 51,1 dinas/cm, medida en  
solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa).

#### Ejemplo 7

- a)           Se agitan a 60-70° C durante una hora 206 g  
de p-terciocetilfenol con 2 g de hidróxido sódico en polvo.  
Luego se instilan en el curso de 45 minutos 140 g de éter  
25. butilglicídílico, con un peso de equivalentes de epóxido  
de 137 g, se calienta hasta 120° C de temperatura externa  
y se mantiene esta temperatura externa durante 3 horas.  
La temperatura interna sube así transitoriamente hasta

125° C. A continuación, para terminar la reacción, se mantiene la mezcla reaccional a 150-160° C durante 1 a 3 horas todavía.

5.  
10.  
15.  
b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y durante 2 horas 106 g de ácido clorosulfónico en 138,4 g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de acetato de etilo. La mezcla de sulfonación obtenida se añade, de la misma manera que se ha descrito en b) del Ejemplo 1, a 163 g de solución al 30 % de hidróxido sódico y 120 g de agua. La solución resultante se ajusta luego con agua a un peso final de 596 g. Se obtiene una solución límpida que contiene alrededor de 35 % del producto de sulfonación de la fórmula



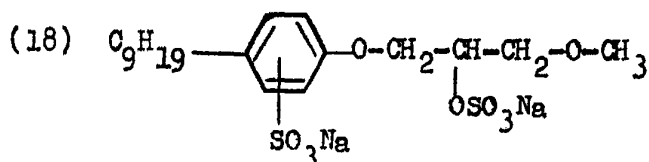
Tensión superficial a 20° C: 42,4 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa).

20.

Ejemplo 8

25.  
a) Se agitan a 60-70° C durante una hora 220 g de p-nonilfenol con 2 g de hidróxido sódico en polvo. En el curso de 45 minutos se instilan luego 100 g de éter metilglidílico con un peso de equivalentes de epóxido de 98 g, se calienta hasta 120° C de temperatura externa y se mantiene esta temperatura externa durante 3 horas. A continuación, para terminar la reacción, se mantiene la mezcla reaccional a 150-160° C durante 1 a 3 horas todavía.

b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y durante 2 horas 106 g de ácido clorosulfónico en 128 g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de acetato de etilo. La mezcla de sulfonación obtenida se añade, de la misma manera que se ha descrito en b) del Ejemplo 1, a 163 g de solución al 30 % de hidróxido sódico y 120 g de agua. La solución resultante se ajusta luego con agua a un peso final de 547 g. Se obtiene una solución límpida que contiene alrededor de 35 % del producto de sulfonación de la fórmula



Tensión superficial a 20° C: 38,4 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa).

#### Ejemplo 9

Se depositan en un matraz redondo 72 g del producto intermedio preparado según el Ejemplo 1, a), y 50 cc de cloruro de metileno. En el curso de una hora y refrigerando a 5° C se instilan luego 49 g de ácido clorosulfónico. Se agita la mezcla de sulfonación a 5-10° C durante una hora y a 20-30° C durante tres horas, y a continuación se calienta hasta 60° C, con lo que se separa por destilación la mayor parte del cloruro de metileno. Se neutraliza luego el producto de la reacción con 27 g de monoetanolamina, lo que da una masa tenaz, que es disuelta por adición de 120 g de agua. El producto



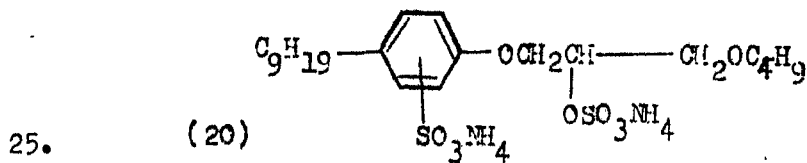
Ejemplo 11

5. a) Se calientan a 140° C 220 g de nonilfenol y 2 g de metilato sódico. En una hora y con temperatura externa de 140° C se instilan 140 g de éter butilglicídico con un peso de equivalentes de epóxido de 137 g, lo que hace que la temperatura interna suba hasta 150° C aproximadamente. Se sigue agitando a 140° C por una hora más y luego se mantiene la mezcla a 155-160° C por 40 minutos todavía.

10. b) En un matraz redondo se instilan en el curso de 1 a 2 horas 94 g de ácido clorosulfónico en 144 g del producto intermedio preparado según a) y 40 g de fosfonato de dimetilmetano. Luego se mantiene la mezcla de sulfonación a 60° C durante dos horas todavía.

15. El producto de sulfonación obtenido se añade a continuación en 3 horas y a 20-25° C a una mezcla de 120 g de amoníaco al 30 % y 155 g de agua. La solución resultante, de un pH de 8 aproximadamente, se ajusta con agua a un peso final de 630 g. Se obtiene una solución

20. límpida que contiene alrededor de 35 % del compuesto de la fórmula



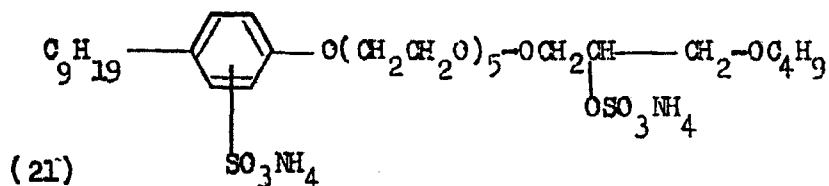
Tensión superficial a 20° C: 39,7 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % (respecto a la materia activa).

Ejemplo 12

5. a) Se calientan a 140° C 220 g del aducto de 1 mol de nonilfenol y 5 moles de óxido de etileno y 1 g de metilato sódico. En una hora y a temperatura externa de 140° C se dejan instilar 70 g de éter butilglicidílico de un peso de equivalentes de epóxido de 137 g. Se sigue agitando a 140° C por una hora y luego se mantiene la mezcla a 155-160° C durante 2 a 3 horas todavía.

10. b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y durante una hora 53 g de ácido clorosulfónico en 116 g del producto intermedio preparado según a) y 20 g de éter dietílico de dietilenglicol. Se mantiene la mezcla a 60° C durante dos horas más y luego se añade el producto obtenido de la reacción a una mezcla de 60 g de amoníaco al 30 % y 80 g de agua, a 20-25° C y en el curso de tres horas. La solución resultante, de pH 8 aproximadamente, se ajusta luego con agua a un peso final de 436. Se obtiene una solución límpida que contiene alrededor de 35 % del compuesto de la fórmula

20.

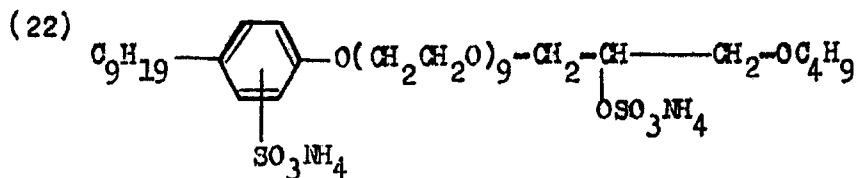


25.

Tensión superficial del compuesto a 20° C: 36,5 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa).

Ejemplo 13

5. a) Se calientan a 140° C 308 g del aducto de 1 mol de nonilfenol y 9 moles de óxido de etileno más 2 g de metilato sódico. En una hora y a temperatura externa de 140° C se dejan instilar 70 g de éter butilglicídílico de un peso de equivalentes de epóxido de 137 g. Se sigue agitando a 140° C por una hora y luego se mantiene la mezcla a 155-160° C durante 2 a 3 horas todavía.
10. b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y durante 1 1/2 horas 53 g de ácido clorosulfónico en 151,2 g del producto intermedio preparado según a) y 20 g de éter dietílico de dietilenglicol. Se mantiene a 60° C la mezcla de sulfonación durante 2 horas más
15. y luego se añade el producto de la reacción, en 3 horas y a 20-25° C, a una mezcla de 60 g de amoníaco al 30 % y 80 g de agua. La solución resultante, de pH 8, se ajusta con agua a un peso final de 542 g. Se obtiene una solución límpida, que contiene alrededor de 35 %
20. del compuesto de la fórmula

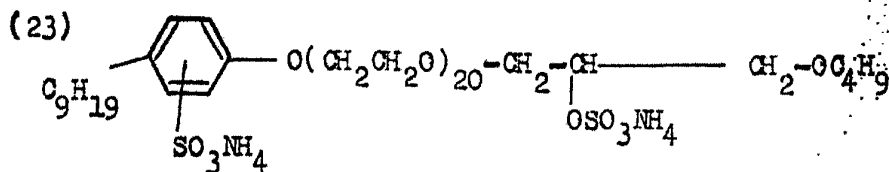


25. Tensión superficial del compuesto a 20° C: 42,3 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa).

Ejemplo 14

5. a) Se calientan a 140° C 275 g del aducto de 1 mol de nonilfenol y 20 moles de óxido de etileno y 2 g de metilato sódico. En una hora y a temperatura externa de 140° C se instilan 35 g de éter butilglidílico, de un peso de equivalentes de epóxido de 137 g. Se sigue agitando a 140° C por una hora y luego se mantiene la mezcla a 155-160° C durante 2 a 3 horas todavía.
10. b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y en una hora 27 g de ácido clorosulfónico en 124 g del producto intermedio preparado según a) y 30 g de éter dietílico de dietilenglicol y luego se mantiene la mezcla a 60° C por dos horas todavía. En 3 horas y a 20-25° C se añade el producto de la reacción a una mezcla de 30 g de amoníaco al 30 % y 80 g de agua. La solución resultante, de pH 8, se ajusta con agua a un peso final de 406 g. Se obtiene una solución límpida, que contiene alrededor de 35 % del compuesto de la fórmula
- 15.

20.



25.

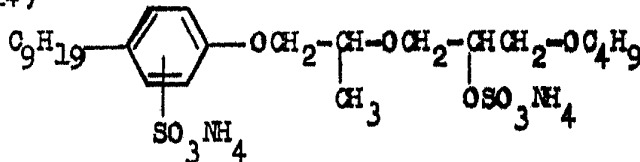
Tensión superficial del compuesto a 20° C: 42,5 dinas/cm, medida en solución al 0,01 % respecto a la substancia activa.

Ejemplo 15

5. a) Se calientan a 140° C 55,6 g del aducto de 1 mol de nonilfenol y 1 mol de óxido de propileno y 0,5 g de metilato sódico, y después se instilan en una hora 28 g de éter butilglicídico con un peso de equivalentes de epóxido de 137 g. La temperatura sube así transitoriamente hasta 145° C. A continuación se mantiene la mezcla reaccional por dos horas a 140° C y por dos horas a 150-160° C de temperatura externa.
10. b) En un matraz redondo se instilan a 60° C en una a dos horas 36 g de ácido clorosulfónico en 62,7 g del producto intermedio preparado según a) y 15 g de éter dietílico de dietilenglicol. Se añade luego la mezcla de sulfonación, en tres horas y a 20-25° C, a una mezcla de 45 g de amoníaco al 30 % y 60 g de agua y a continuación se ajusta con agua la solución resultante a un peso final de 244 g. Se obtiene una solución límpida, de pH 8,09, que contiene alrededor de 35 % del compuesto de la fórmula

20.

(24)



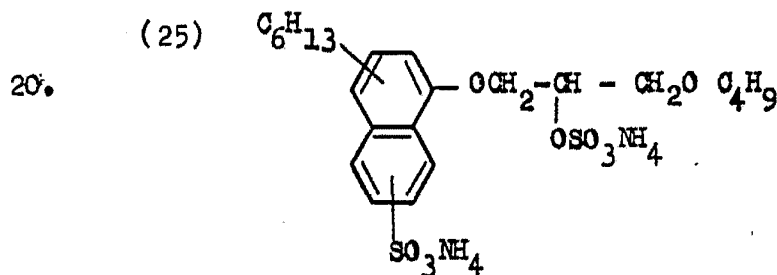
25.

La tensión superficial de una solución al 0,01 % (respecto a la substancia activa) es de 34,8 dinas/cm a 20° C.

Ejemplo 16

5. a) A 45,8 g de hexilnaftol y 0,45 g de metilato sódico se añaden a 140° C y en una hora 28 g de éter butilglicidílico con un peso de equivalentes de epóxido de 137 g, lo que hace que la temperatura suba transitoriamente hasta 155° C. Se mantiene luego la temperatura externa a 140° C durante dos horas y a 150-160° C durante dos horas más.

10. b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y en dos horas 36 g de ácido clorosulfónico en 55,3 g del producto intermedio preparado según a) y luego se mantiene la mezcla a 60° C durante dos horas. A continuación se añade la mezcla de sulfonación, en 3 horas y a 20-25° C, a una mezcla de 45 g de amoníaco al 30 % y 60 g de agua, y por último se justifica con agua la solución obtenida a un peso final de 218 g. Se obtiene una solución límpida que contiene alrededor de 35 % del compuesto de la fórmula

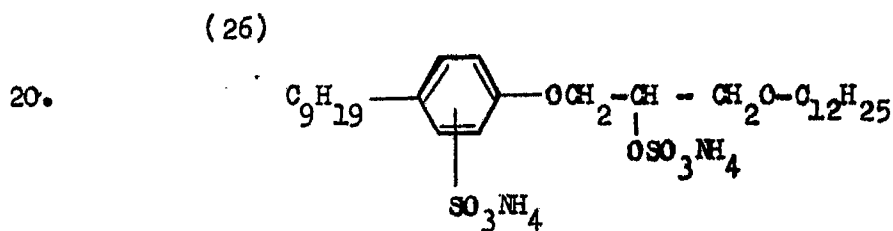


25. La tensión superficial de una solución al 0,01 %, respecto a la substancia activa, es de 38,9 dinas/cm a 20° C.

Ejemplo 17

5. a) En 33 g de nonilfenol y 0,35 g de metilato sódico se instilan a 140° C y en una hora 39,8 g de éter dodeciliglicidílico con un peso de equivalentes de epóxido de 265 g, lo que hace que la temperatura suba transitoriamente hasta 151° C. Luego se mantiene la temperatura externa a 140° C durante dos horas y a 150-160° C durante dos horas más.

10. b) En un matraz redondo se instilan 24 g de ácido clorosulfónico en 48,5 g del producto intermedio preparado según a) y 20 g de éter dietílico de dietilenglicol y se mantiene la mezcla reaccional a 60° C durante dos horas. Luego se instila la mezcla de sulfonación, a 20-25° C y en 3 horas, en una mezcla de 30 g de amoníaco al 30 % y 40 g de agua y se ajusta con agua la solución obtenida a un peso final de 181 g. Se obtiene una pasta tenue, de pH 8-9, que contiene alrededor de 35 % del compuesto de la fórmula



La tensión superficial de una solución al 0,01 %, respecto a la substancia activa, es de 38,4 dinas/cm a 20° C.

25.

Ejemplo 18

a) Se calientan a 60° C 24,2 g de nonilfenol y 0,25 g de metilato sódico y se trata la mezcla con

41,8 g de éter estearilglicídilico de un peso de equivalentes de epóxido de 377 g. A continuación se calienta la mezcla despacio hasta 140° C y se la mantiene por dos horas a esta temperatura y por dos horas todavía a 150-160° C.

5.

b) En un matraz redondo se instilan a 60° C y durante 1 a 2 horas 24 g de ácido clorosulfónico en 60 g del producto intermedio preparado según a) y 20 g de éter dietílico de dietilenglicol. Se mantiene la temperatura a 60° C por dos horas todavía y luego se

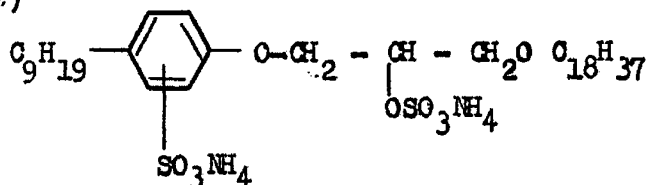
10.

añade la mezcla de sulfonación, a 20-25° C y en el curso de 3 horas, a una mezcla de 30 g de amoníaco al 30 % y 40 g de agua. A continuación se ajusta con agua la solución a un peso final de 202 g. Se obtiene un producto

15.

que contiene alrededor de 35 % del compuesto de la fórmula

(27)



20.

La tensión superficial de una solución al 0,01 %, respecto a la substancia activa, es de 47,9 dinas/cm a 20° C.

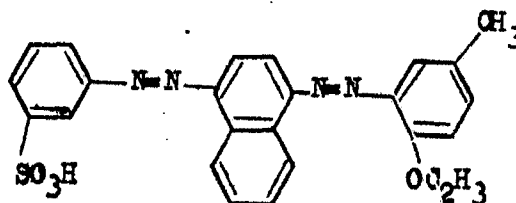
Ejemplo 19

25.

a) 10 g de un género de punto de poliamida 6,6 que se tiñe a rayas se tratan a 40° C durante 10 minutos en 400 cc de un baño que ha sido ajustado a pH 6 con 0,8 g de monofosfato sódico y 0,2 g de difosfato sódico y que contiene 0,1 g del preparado acuoso obtenido según el Ejemplo 2. Se añaden luego 0,03 g de un colorante di-

suelto, corriente en el comercio, de la fórmula

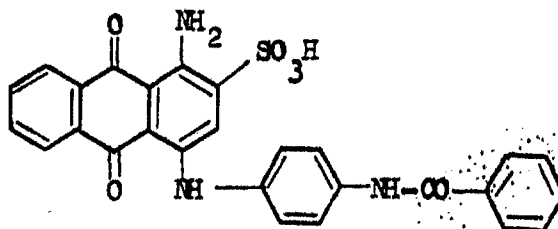
(101)



5:

y 0,03 g de un colorante disuelto, corriente en el comercio, de la fórmula

(102)



10:

y se remueve el género de punto durante 10 minutos a 40° C. Luego se calienta el baño tintóreo en 30 minutos hasta la temperatura de ebullición y se tiñe a esta temperatura durante 60 minutos. Después de enfriar el baño, se enjuaga con agua el género de punto teñido y se le seca. Se obtiene una tintura verde igual, sin barras y con buenas propiedades de solidez.

15:

20:

En lugar del preparado según el Ejemplo 2 pueden utilizarse también, con resultados igualmente buenos, los preparados acuosos a que se refieren los Ejemplos 1 y 3 a 18.

25:

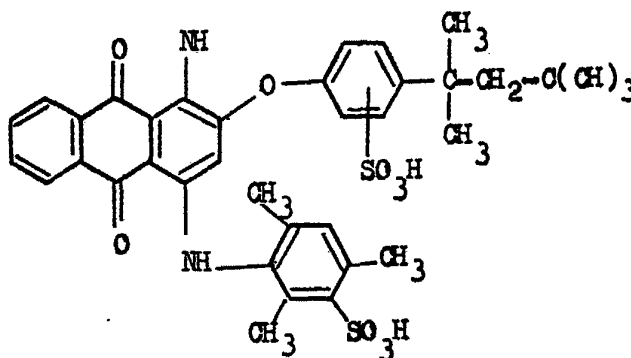
#### Ejemplo 20

Se introducen en 4000 cc. de un baño ajustado a pH 5 con 3,0 g de acetato amónico y ácido acético y que contiene 2 g del preparado acuoso obtenido según el Ejemplo 5 100 g de un género de punto de poliamida

6,6 que se tiñe a rayas. Con movimiento constante del material textil, se aumenta la temperatura del baño en 25 minutos hasta 98° C. Luego se añaden 0,5 g de un colorante disuelto, corriente en el comercio, de la fórmula

5.

(103)



10.

y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de ebullición. Después del enfriamiento del baño, se enjuaga con agua el género teñido y se le seca. Se obtiene una tintura violada brillante, igual, sin rayas y con buenas propiedades de solidez.

15.

#### Ejemplo 21

20.

En un baño que contiene disueltos en 800 cc de agua 0,4 g del preparado obtenido según el Ejemplo 1 y que ha sido ajustado a pH 4 con 0,6 g de acetato amónico y ácido acético, se tratan a 40° C durante 10 minutos 20 g de un género de punto de poliamida 6,6 que se tiñe a rayas. Se añade luego 0,1 g de un colorante disuelto de la fórmula (103) indicada en el Ejemplo 20 y se agita a 40° C durante 10 minutos más. A continuación

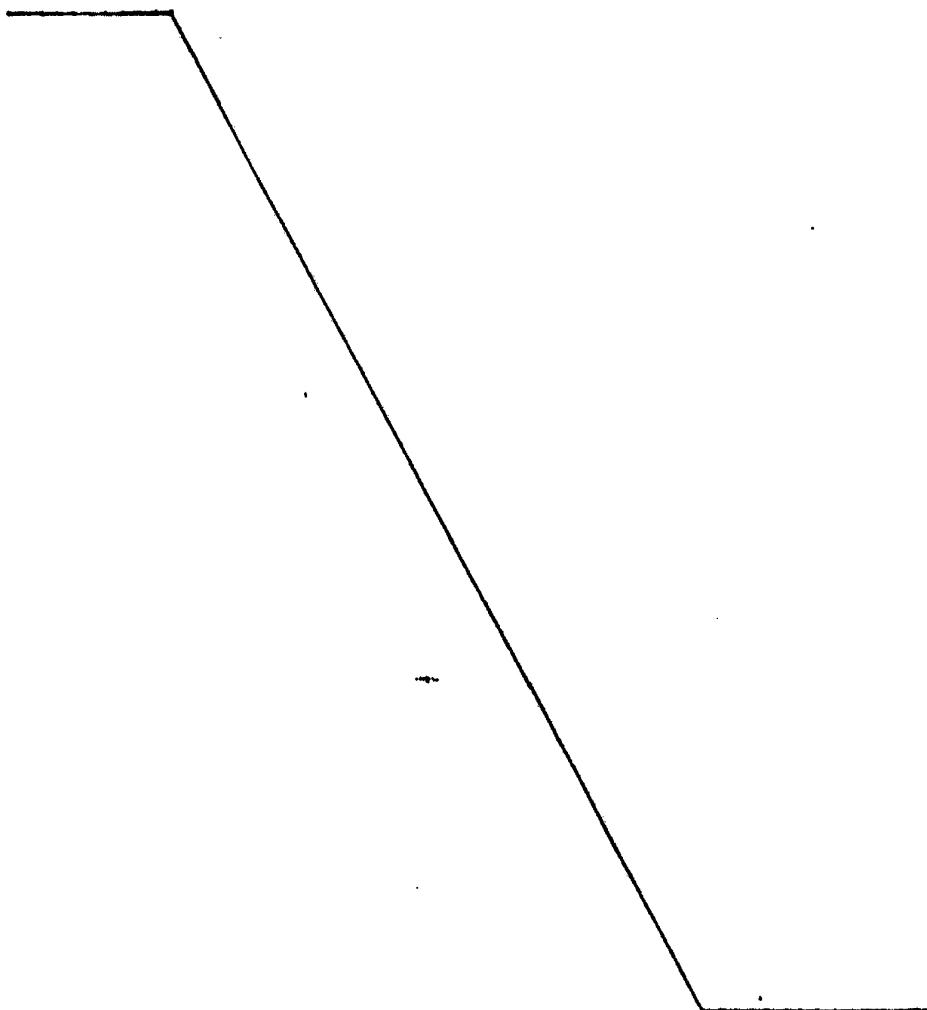
25.

se aumenta la temperatura del baño en el curso de 30 minutos hasta 98° C y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de ebullición. Después del enfriamiento del baño, se enjuaga con agua el género de punto teñido y se le seca. Se obtiene una tintura violada brillante, igual, sin barras y con buenas propiedades de solidez.

5.

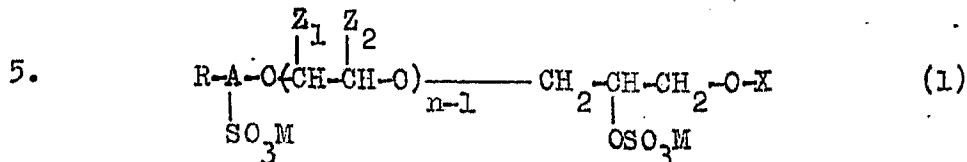
En lugar del preparado del Ejemplo 1 pueden utilizarse también con resultados igualmente buenos los preparados acuosos de los Ejemplos 2 a 18.

10.



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de compuestos aralifáticos aniónicos, de la fórmula general



en la que

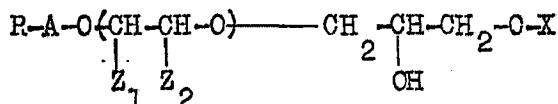
- A significa un radical aromático mononuclear o binuclear,
- 10. R significa alquilo de 4 a 22 átomos de carbono,
- X significa alquilo de 1 a 18 átomos de carbono,

de  $Z_1$  y  $Z_2$  uno significa hidrógeno y el otro significa hidrógeno o metilo,

- 15. M significa un catión y
- n significa 1 a 21,

caracterizado por tratarse en un disolvente inerte y a una temperatura de 5° a 100°C, con un agente de sulfonación

20. un compuesto aralifático de la fórmula general



en la que

- A, R, X,  $Z_1$ ,  $Z_2$  y n
- 25. tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

y, eventualmente, convertirse en una sal el producto de la sulfonación por adición de bases.

46

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la fórmula (1) el símbolo A significa un radical de benceno, difenilo o naftalina, eventualmente substituido todavía.
5. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que en la fórmula (1) A significa un radical de benceno insubstituido o substituido por hidroxilo, por cloro, por metilo o por metoxilo.
10. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que en la fórmula (1) M significa hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo o un grupo de amonio, en particular hidrógeno, un metal alcalino o amonio.
15. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que en la fórmula (1)  $Z_1$  significa hidrógeno y  $Z_2$  significa hidrógeno o metilo.
20. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que en la fórmula (1)  $n$  significa 1 a 6 ó, preferentemente, 1 a 3.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que en la fórmula (1) R significa alquilo de 4 a 18 átomos de carbono, y preferentemente de 9 a 12 átomos de carbono.
25. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que en la fórmula (1) X significa alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono.
9. Procedimiento para la preparación de compues-

tos aralifáticos aniónicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 Octubre 1977

p.a.

p. p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

*dp*