



20 JUL. 1978

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

Case 1-10941/+

ES	11	NUMERO	4 6 6 2 5 5	10	A 1
	21	FECHA DE PRESENTACION	23 ENE. 1978		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	76633		24 Enero 1977		Luxemburgo

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B		

54	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIADUCTOS DE OXIDO DE PROPILENO"	

71	SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG	

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)	

72	INVENTOR (ES)
Heinz Abel Dr. Paul Schäfer	

73	TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG	

74	REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial	

DESCRIPCION

Este invento se refiere a nuevos poli-
aductos de óxido de propileno portadores de grupos
carboxílicos y a sus sales, a un procedimiento para
su síntesis y a su empleo como auxiliares de tinto-
5. rería en la tinción de materiales de fibra laníferos
con colorantes aniónicos.

Los nuevos aductos se caracterizan por
componerse de

10. a) un producto de adición de óxido de propileno
a un alcohol alifático, trivalente por lo
menos, con 3 a 10 átomos de carbono,
- b) un ácido dicarboxílico alifático o su anhídrido
con 2 a 10 átomos de carbono o un éster mono-
o di-alquílico inferior de este ácido dicarboxílico,
15. c) un diol alifático de peso molecular medio
2000 a lo sumo,
- d) un ácido graso con 8 a 22 átomos de carbono y
- e) un ácido dicarboxílico aromático o su anhídrido
con 8 a 12 átomos de carbono.

20. En la preparación el componente e) se in-
cluye de preferencia al final.

Los nuevos aductos pueden hallarse como
ácidos libres o como sales (por ejemplo, sales alca-
linas o amónicas). En concepto de sales alcalinas

cabe señalar especialmente las sales sódicas y potásicas, y como sales amónicas, las sales de amonio, de trimetilamonio, de monoetanolamonio, de dietanolamonio y de trietanolamonio.

5. De preferencia el nuevo aducto está estructurado a base de

- 1 mol del componente a)
- 2 a 4 moles del componente b)
- 2 a 4 moles del componente c)
- 10. 1 a 2 moles del componente d) y
- 2 a 4 moles del componente e).

En el caso del componente a) se trata en primer término de productos de adición de óxido de propileno a alcoholes trivalentes hasta hexavalentes que presentan de 3 a 6 átomos de carbono. Estos alcoholes pueden ser lineales o ramificados. Como ejemplos cabe citar la glicerina, el trimetilolpropano, la eritrita, la pentaeritrita, la manita y la sorbita.

20. Los productos de reacción del componente a) pueden sintetizarse, por ejemplo, mediante adición de unos 2 a 20 moles, preferentemente 4 a 12 moles, de óxido de propileno a 1 mol de alcohol trivalente hasta hexavalente.

25. Se han revelado aptos sobre todo los productos de adición de 4 a 8 moles de óxido de propileno a 1 mol de pentaeritrita.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos del componente b) pueden ser saturados o etilénicamente insaturados y de preferencia presentan de 4 a 10 átomos de carbono. En calidad de ácidos dicarboxílicos

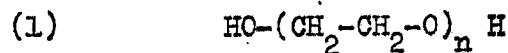
5. alifáticos saturados entran en cuenta, por ejemplo, el ácido oxálico, el malónico, el succínico, el glutático, el adípico, el pimélico, el suberínico, el acelaico y el sebácico o sus anhídridos, especialmente el anhídrido succínico y el glutárico.

10. Ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados son de preferencia el ácido fumárico, el maleico y el itacónico, lo mismo que el mesacónico, el citracónico y el metilenumalónico. En calidad de anhídridos de estos ácidos cabe señalar especialmente el anhídrido maleico, que también es el componente b) preferido.

15.

Como componente b) pueden emplearse también ésteres mono- o preferentemente di-alquílicos inferiores de los ácidos dicarboxílicos citados, en particular saturados, y sobre todo los ésteres dimetílicos o dietílicos respectivos.

20. En el caso del componente c) se trata preferentemente de dioles de la fórmula



en la que

25. n significa 1 a 40 y preferentemente 1 a 15.

Ejemplos de tales dioles son el etilenglicol, el dietilenglicol o los polietilenglicoles de peso molecular medio 150 a 1500 y especialmente de 200 a

300. Otros dioles alifáticos pueden ser también el 1,3- o 1,2-propilenglicol o el 1,5-pentandiol, y asimismo polipropilenglicoles de peso molecular 150 a 1500.

- En el caso de los ácidos grasos del
5. componente d) se trata de ácidos saturados o insaturados, como, por ejemplo, el ácido caprílico, el caprínico, el láurico, el mirístico, el palmítico, el esteárico, el aráquico, el de grasa de coco de $C_{10}-C_{16}$, el behénico, el decénico, el dodecénico,
10. el tetradecénico, el hexadecénico, el oleico, el linólico, el linolénico, el ricinólico, el eicosénico, el docosénico o el clupanodónico.

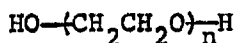
- Son de interés primordial el ácido oleico, el palmítico, el esteárico y en particular el ácido de grasa de coco.
- 15.

- En el caso del componente e) se trata preferentemente de ácidos dicarboxílicos aromáticos monocíclicos o dicíclicos con 8 a 12 átomos de carbono, en particular ácidos bencendicarboxílicos como,
20. por ejemplo, el ácido ftálico, el isoftálico o el tereftálico o también los ácidos naftalindicarboxílicos.

- Como anhídridos de los ácidos dicarboxílicos aromáticos cabe citar especialmente el anhídrido ftálico, que eventualmente está substituído por metilo, y el anhídrido naftalindicarboxílico.
25. El componente e) preferido es el anhídrido ftálico.

Poliaductos preferidos de óxido de propileno portadores de grupos carboxílicos se obtienen a partir de los componentes siguientes:

5. a₁) un producto de adición de óxido de propileno a alcoholes trivalentes hasta hexavalentes que presentan de 3 a 6 átomos de carbono,
- b₁) un ácido dicarboxílico alifático saturado o etilénicamente insaturado, o su anhídrido, con 4 a 10 átomos de carbono, en especial el anhídrido maleico,
10. c₁) un diol alifático de la fórmula (1)



15. en la que n es 1 a 40, de preferencia el etilenglicol, el dietilenglicol o polietilenglicoles de peso molecular medio 150 a 1500 y en especial 200 a 300,

- d₁) un ácido graso, saturado o insaturado, con 8 a 22 átomos de carbono, en particular el ácido oleico, el palmítico, el esteárico y, sobre todo, el ácido de grasa de coco, y
20. e₁) un ácido bencendicarboxílico o su anhídrido, en particular el anhídrido ftálico.

Representantes típicos de los nuevos aductos son los productos de reacción de:

1. - 1 mol del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 4 a 8 moles de óxido de propileno,
 - 3 moles de anhídrido maleico,
5. - 3 moles de dietilenglicol,
 - 1 mol de ácido de grasa de coco y
 - 3 moles de anhídrido ftálico.
10. 2. - 1 mol del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 4 a 8 moles de óxido de propileno,
 - 3 moles de anhídrido maleico,
 - 3 moles de polietilenglicol de peso molecular medio 200,
 - 1 mol de ácido de grasa de coco y
15. - 3 moles de anhídrido ftálico.
20. 3. - 1 mol del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 4 a 8 moles de óxido de propileno,
 - 3 moles de anhídrido glutárico o succínico,
 - 3 moles de dietilenglicol o polietilenglicol de peso molecular medio 200,
 - 1 mol de ácido de grasa de coco y
 - 3 moles de anhídrido ftálico.
25. 4. - 1 mol del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 4 a 8 moles de óxido de propileno,

- 3 moles de anhídrido maleico,
 - 3 moles de dietilenglicol o polietilenglicol de peso molecular medio 200,
 - 1 mol de ácido esteárico y
5. - 3 moles de anhídrido ftálico.

5. - 1 mol del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 8 moles de óxido de propileno,
- 3 moles de anhídrido maleico,
10. - 3 moles de dietilenglicol,
- 1 mol de ácido oleico o palmítico y
 - 3 moles de anhídrido ftálico.

15. Los aductos 1 a 5 pueden hallarse en forma de ácidos libres o de sales, especialmente de sales sódicas o amónicas.

20. La síntesis de los nuevos aductos se realiza por métodos conocidos. Un procedimiento para sintetizar estos productos se caracteriza por hacerse reaccionar el componente a) con los componentes b), c) y d), condensarse a continuación todavía con el componente e) y, eventualmente, convertirse el producto en una sal. La reacción del componente a) con los componentes b), c) y d) se efectúa convenientemente en presencia de un catalizador de

25. ácido y eventualmente de un disolvente orgánico inerte, a temperaturas de 60 a 120° C, preferentemente de 80 a 100° C. En concepto de catalizador es

apto, por ejemplo, el ácido sulfúrico o el p-toluen-sulfónico. Disolventes orgánicos apropiados son, por ejemplo, el benceno, el tolueno o el xileno.

5. Cuando se emplean ácidos dicarboxílicos como componente b), los diversos componentes se hacen reaccionar de preferencia al mismo tiempo con el aducto del componente a). Si como componente b) se utilizan anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, la esterificación se efectúa con ventaja por etapas. En una primera etapa, por ejemplo, se hace reaccionar el aducto de óxido de propileno (componente a), en presencia de un inhibidor de la polimerización (por ejemplo, di-(tercibutil)-p-cresol), con el anhídrido, por calentamiento hasta 80 a 100° C, para formar el monoéster del ácido dicarboxílico, el cual se esterifica todavía en una segunda etapa con adición de un catalizador de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente orgánico inerte (por ejemplo, benceno o tolueno) con un diol como
10. componente c) y un ácido graso (componente d) o un éster a base de los componentes c) y d) (por ejemplo, un monoéster de ácido graso y polietilenglicol).
- 15.
- 20.

25. Por último, el producto de la reacción se condensa convenientemente todavía con el componente e) en presencia de una base terciaria, como, por ejemplo, la piridina o la tri-n-butilamina.

Los aductos conformes a este invento son, según la composición, productos sólidos hasta flúidos muy viscosos. Por lo tanto pueden aparecer como ceras, pastas o aceites y normalmente son incoloros o a lo sumo están ligeramente matizados de amarillo o pardo. Pueden ser definidos por sus viscosidades Gardner, medidas como soluciones al 50 % en etanol a 25° C. Las viscosidades se hallan en la escala de A₁ a A₄ y respectivamente A a I. El espectro infrarrojo de los productos de reacción presenta bandas características en 2930, 2880, 1750, 1455, 1400, 1380, 1350, 1260 y 1120 cm⁻¹.

Los nuevos aductos son aptos para los más diversos fines de aplicación textil. Hallan empleo especialmente como agentes auxiliares para teñir con colorantes aniónicos materiales de fibra laníferos.

Objeto de este invento es pues también un procedimiento para teñir con colorantes aniónicos material de fibra lanífero, procedimiento que se caracteriza por tratarse este material, antes de la tinción o durante ella, con una preparación que contiene:

- 1) un poliaducto de óxido de propileno portador de grupos carboxílicos, conforme al invento, hecho de los componentes a), b), c), d) y e), o una sal de este producto,
- 2) un producto de adición de óxido de alquileno, no ionógeno y tensioactivo, de monoalcoholes

- portadores de 8 átomos de carbono por lo menos, alcoholes alifáticos trivalentes hasta hexavalentes, fenoles, eventualmente substituídos por alquilo o por fenilo, ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos con 3 a 10 átomos de carbono

5. y eventualmente uno a lo menos de los componentes siguientes:

10. 3) un producto de reacción de un ácido graso portador de 8 a 22 átomos de carbono y una amina primaria o secundaria portadora de un grupo a lo menos de hidroxialquilo inferior o alcoxilo inferior-alquilo inferior; o un producto de adición de óxido de alquileno del producto de reacción portador de grupos hidroxialquílicos,
15. 4) un disolvente no miscible con el agua y que hierve por encima de los 80° C,
- 5) un agente tensioactivo aniónico y
- 6) un tensioactivo anfótero.

20. Se ha revelado especialmente apta una preparación que contiene los componentes 1), 2) y 3) y en particular 1), 2), 3) y 5).

25. Otras preparaciones favorables son las que contienen los componentes 1) a 4) o los componentes 1), 2) y 4) o en particular los componentes 1), 2), 3) y 5) o 1), 2), 3), 5) y 6) o también todos los componentes.

- Suplementariamente las preparaciones anteriores pueden contener agua y/o disolventes orgánicos miscibles con el agua. Tal adición sirve para garantizar la estabilidad y la homogeneidad de la mezcla, pero carece de influencia en la tinte, por ejemplo en la igualdad y en la intensidad de colorido del material de fibra lanífero teñido.
- 5.

- Ejemplos de disolventes miscibles con el agua son los alcoholes alifáticos inferiores como el metanol, el etanol, los propanoles o el 2-metil-2,4-pentandiol; las cetonas como la acetona, la metiletilcetona y la ciclohexanona; los éteres y los acetatos, como el éter diisopropílico, el óxido de difenileno, el dioxano, el tetrahydrofurano, etc.;
- 10.
- 15.
- 20.
- los éteres monoalquílicos de glicoles, como el éter monometílico, monoetilico y monobutílico de etilenglicol y el éter monometílico o monoetilico de dietilenglicol; el alcohol tetrahydrofurfurílico, la piridina, el acetonitrilo, el alcohol diacetónico, la γ -butirolactona, la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la tetrametilurea, la tetrametilsulfona, etc.

- También pueden emplearse mezclas de dichos disolventes. Se prefieren el isopropanol y el β -etoxietanol. Además de estos agentes auxiliares, la preparación puede contener todavía convenientemente hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo,
- 25.

hidróxido sódico o potásico) o alcanolaminas inferiores (como la monoetanolamina, la dietanolamina o, en particular, la trietanolamina).

- En concepto de componente 2) entran en
5. cuenta convenientemente los productos de adición de 1 a 65 moles, preferentemente 3 a 12 moles, de óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno) a 1 mol de un monoalcohol alifático con 8 átomos de carbono a lo menos, de un fenol,
 10. eventualmente substituído por alquilo o por fenilo, o de un ácido graso con 8 a 22 átomos de carbono. En el caso de los alcoholes alifáticos superiores se trata, por ejemplo, de monoalcoholes insolubles en agua, preferentemente con 8 a 22 átomos de carbono.
 15. Estos alcoholes pueden ser saturados o insaturados, ramificados o lineales, y pueden utilizarse solos o en mezcla. Con el óxido de alquileo pueden hacerse reaccionar alcoholes naturales, como por ejemplo el alcohol mirístico, el cetílico, el estearílico
 20. o el oleílico, o alcoholes sintéticos, como en particular el 2-etilhexanol, lo mismo que el trimetilhexanol, el alcohol trimetilnonílico, el alcohol hexadecílico o los alfoles.

- En el caso de los alfoles se trata de
25. alcoholes primarios lineales. El número que sigue al nombre indica el número medio de carbonos que tiene el alcohol.

Algunos representantes de estos alcoholes son

alfol (8-10), (1014), (12), (16), (18) y (20-22).

- Otros alcoholes alifáticos que pueden
5. hacerse reaccionar con los óxidos de alquileo son los alcoholes trivalentes hasta hexavalentes. Estos contienen de preferencia de 3 a 6 átomos de carbono y son en particular la glicerina, el trimetilolpropano, la eritrita, la pentaeritrita y la sorbita.
10. Los alcoholes trivalentes hasta hexavalentes se hacen reaccionar preferentemente con óxido de propileno y óxido de etileno. A título de ejemplos cabe señalar los productos de reacción de 1 mol de glicerina, 51 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno o bien de 1 mol de glicerina, 51 moles de óxido de propileno y 12 moles de óxido de etileno.
- 15.

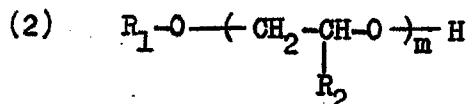
- En calidad de fenoles, eventualmente substituídos, son aptos por ejemplo el fenol, el o-fenilfenol o los alquifenoles cuyo radical alquílico presenta de 1 a 16, y preferentemente 4 a 12, átomos de carbono. Ejemplos de estos alquifenoles son el p-cresol, el butilfenol, el tributilfenol, el octilfenol y en especial el nonilfenol.
- 20.

- Los ácidos grasos presentan preferentemente de 8 a 22 átomos de carbono y pueden ser saturados o insaturados, como por ejemplo el ácido cáprico, el áurico, el mirístico, el palmítico o el
- 25.

esteárico y respectivamente el ácido decénico, el dodecénico, el tetradecénico, el hexadecénico, el oleico, el linólico, el linolénico o el ricinólico.

5. Los ácidos dicarboxílicos presentan de preferencia 6 a 10 átomos de carbono y se hacen reaccionar en primer término con óxido de propileno o con polipropilenglicoles. En calidad de ácidos dicarboxílicos entran en cuenta, por ejemplo, el ácido malónico, el succínico, el glutárico, el adipico, el pimélico, el subérico, el acelaico o el sebácico. Se prefieren el ácido adipico y el sebácico. El número de las unidades de óxido de propileno en los productos de reacción puede ser de 2 a 40.

10. Productos preferidos de reacción de óxido de alquileo que se utilizan como componente 2) corresponden a la fórmula



en la que

20. R_1 significa alquilo o alquenilo con 8 a 18 átomos de carbono en cada caso, o-fenilfenilo o alquilfenilo con 4 a 12 átomos de carbono en la porción alquímica,
- R_2 significa hidrógeno o metilo y
25. m significa 1 a 40, preferentemente 3 a 12.

Representantes especialmente preferidos de estos productos de reacción de óxido de alquileo

son los productos de adición de 3 a 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de 2-etil-n-hexanol.

- Los productos de reacción a base de ácidos grasos superiores e hidroxialquilaminas según el componente 3) pueden sintetizarse, por ejemplo, mediante reacción de ácidos grasos de 8 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, ácido caprílico, pelargónico, cáprico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico o en particular ácido láurico o de grasa de coco) con hidroxialquilaminas inferiores como, por ejemplo, la bis-hidroxi-propilamina o, de preferencia, la bis-hidroxi-etilamina, así como con mezclas de estas aminas; en cuyo caso la reacción se efectúa de modo que la relación molecular entre la hidroxilamina y el ácido graso sea mayor que 1; por ejemplo, puede ser de 1,1 : 1 a 2 : 1. Productos de condensación de esta índole están descritos en la patente norteamericana 2.089.212, por ejemplo.

- Se logran resultados satisfactorios sobre todo cuando se emplean como componente 3) amidas derivadas de los ácidos grasos de peso molecular alto citados antes y las aminas alifáticas siguientes:

- mono- o di-hidroxi-alquilaminas inferiores, como por ejemplo la β -hidroxietilamina, la γ -hidroxipropilamina, la β,γ -dihidroxi-propilamina;
- bis-(ω -hidroxi-alquil)-aminas inferiores, como por ejemplo la bis-(β -hidroxietil)-amina, la bis-(γ -hidroxipropil)-amina o la bis-(α -metil- β -hidroxi)-etilamina;

N-alquilo inferior-N- ω -hidroxi-alquilo inferior)-
-aminas, como la N-metil- o N-etil-N-(β -hidroxi-
etil)-amina, la N-metil- o N-etil-N-(γ -hidroxi-
propil)-amina;

5. mono- ω -alcoxilo inferior-alquilo inferior-aminas,
como por ejemplo la β -metoxi- o β -etoxi-etilamina
o la γ -metoxi- o γ -etoxipropilamina.

10. En la definición de los compuestos aquí
empleados "alquilo inferior" y "alcoxilo inferior"
constituyen normalmente grupos o componentes de grupos
de esta índole que presentan de 1 a 5, y en particular
1 a 3, átomos de carbono, como por ejemplo metilo,
etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario
o amilo y respectivamente metoxilo, etoxilo o
isopropoxilo.

15. Se prefieren como componente 3) las bis-
-(ω -hidroxialquil)-amidas de los ácidos grasos superiores
que se han citado, sobre todo aquellas cuyos
radicales hidroxialquílicos contienen dos o tres
átomos de carbono, como por ejemplo la bis-(β -hidroxi-
etil)-amida o la bis-(γ -hidroxipropil)-amida del ácido
de grasa de coco. Se obtienen también resultados excelentes
con productos de la reacción de 1 mol de ácido
de grasa de coco y 2 moles de di- β -hidroxietilamina.

20. Como componente 3) son aptos también los
aductos de óxido de alquileo, y en particular de óxido
de etileno, a las alcanolamidas de ácido graso que se

25.

- han mencionado antes, en cuyo caso unidades individuales de óxido de etileno pueden estar reemplazadas por epóxidos substituídos, como el óxido de propileno o el óxido de estireno. El número de los grupos de óxido de alquileo en estos éteres poliglicólicos puede ser de 1 a 100 y preferentemente de 1 a 4.
- 5.

- En concepto de disolventes no miscibles con el agua y que hierven por encima de los 80° C, utilizables como componente 4), entran en cuenta por ejemplo los alcoholes alifáticos monovalentes o divalentes con 6 átomos de carbono por lo menos, como el 2-etilbutanol, el trimetilhexanol, el neopentilglicol y también el alcohol bencílico y el alcohol furfurílico; ésteres, como el éster etílico de ácido benzoico, el éster metílico de ácido salicílico y el éster metílico o etílico de ácido láctico; diésteres cíclicos del ácido carbónico con glicoles, especialmente con el propilenglicol, como el carbonato de propileno; amidas, como la dietilamida de ácido acetoacético, la N,N-bis-(β -hidroxietil)-1,3-dicloroanilida, la N-fenilurea o la N,N-dietiltiourea, lo mismo que el ftalato de dioctilo, el fosfato de tricresilo y en particular el fosfato de tributilo.
- 10.
- 15.
- 20.

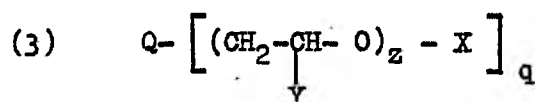
- Los tensioactivos aniónicos del componente 5) son de preferencia aductos de óxido de alquileo, como por ejemplo productos de adición, portadores de grupos de éster ácidos o preferentemente grupos de
- 25.

- éster de ácidos inorgánicos u orgánicos, de óxidos de alquileo (en especial óxido de etileno y/o óxido de propileno o aún óxido de estireno) a compuestos orgánicos de hidroxilo, carboxilo, amino o amido
5. portadores de radicales de hidrocarbano alifáticos con un total de 8 átomos de carbono por lo menos, o respectivamente mezclas de estas materias. Estos éteres o ésteres ácidos pueden hallarse como ácidos libres o como sales, por ejemplo como sales alcalino-
10. metálicas, amónicas o amínicas.

- La síntesis de estos tensioactivos anió-
- nicos se realiza por métodos conocidos, adicionando a dichos compuestos orgánicos 1 mol a lo menos, y preferentemente más de 1 mol (por ejemplo, 2 a 60
15. moles), de óxido de etileno o, alternativamente y en cualquier orden de sucesión, de óxido de etileno y óxido de propileno, eterificando o esterificando a continuación los productos de la adición y eventualmente convirtiendo los éteres o respectivamente
20. los ésteres en sus sales. En concepto de materias fundamentales entran en cuenta alcoholes grasos superiores, o sea alcanoles o alquenoles con 8 a 22 átomos de carbono, alcoholes alicíclicos, fenilfenoles, alquifenoles con uno o varios substituyentes alquílicos,
25. el cual, o todos juntos, presentan 8 átomos de carbono a lo menos, ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono, aminas que presentan radicales de hidrocarbano alifá-

5. ticos y/o cicloalifáticos de 8 átomos de carbono por lo menos, especialmente aminas grasas que presentan tales radicales, hidroxialquilaminas, hidroxialquilamidas y ésteres aminoalquílicos de ácidos grasos o ácidos dicarboxílicos y ácidos ariloxycarboxílicos de alquilación más alta.

En el caso del componente 5) puede tratarse por ejemplo de compuestos de la fórmula



en la que

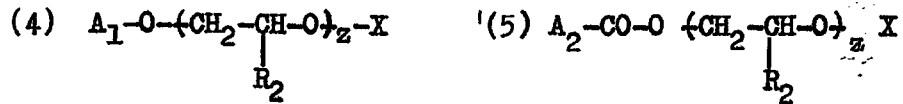
15. Q representa $A_1 - \text{O}-$, $A_2 - \text{CO}-\text{O}$ o $A_3 - \text{N} \langle$,
Y , significa hidrógeno, metilo o fenilo,
 A_1 significa un radical de hidrocarbano alifático con 8 a 22 átomos de carbono, un radical de hidrocarbano cicloalifático con 10 a 22 átomos de carbono, o-fenilfenilo o un radical de alquilfenilo con 4 a 16 átomos de carbono en la porción alquílica,
20. A_2 significa un radical de hidrocarbano alifático con 7 a 21 átomos de carbono,
 A_3 significa un radical de hidrocarbano alifático con 12 a 22, en particular 16 a 22 y sobre todo 16 a 18, átomos de carbono,
25.

X significa el radical ácido de un ácido inorgánico que contiene oxígeno o de un ácido dicarboxílico o el radical $-\text{CH}_2\text{COOH}$,

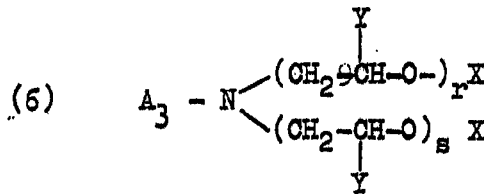
z significa de 1 a 20 y

5. q significa 1 o, siempre que Q represente $\text{A}_3 - \text{N} <$, 2, en cuyo caso los 2 sustituyentes junto al átomo de nitrógeno son iguales o diferentes entre sí.

10. Componentes 5.) de la fórmula (3) que tienen buena aptitud corresponden de preferencia a las fórmulas



15.



en las que

Y, A_1 , A_2 , A_3 , X y \underline{z}

20.

tienen el mismo significado que antes,

\underline{r} y \underline{s} son números enteros cuya suma importa 2 a 10 y

R_2 es metilo o hidrógeno.

El radical $\text{A}_1-\text{O}-$ puede derivarse, por

25.

ejemplo, de alcoholes superiores como el alcohol decílico, el laurílico, el tridecílico, el miristílico,

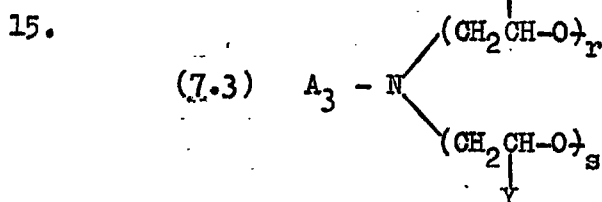
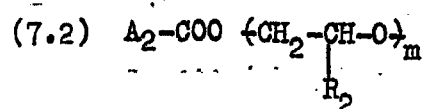
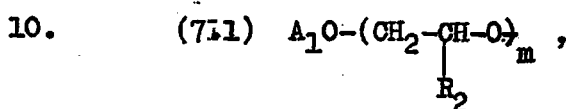
- el cetílico, el estearílico, el oleílico, el araquidílico y el behenílico, así como del alcohol hidroabietílico o de o-fenilfenol o alquilfenoles como, por ejemplo, butil-, hexil-, n-octil-, n-nonil-,
5. p-tercioctil-, p-tercinonil-, decil-, dodecil-, tetradécil- o hexadecil-fenol. El radical A_2 -COO- se deriva, por ejemplo, de ácidos grasos como el ácido caprílico, el láurico, el cáprico, el mirístico, el esteárico, el aráquico, el behénico, el de grasa de coco, el decénico, el linólico, el linolénico, el
10. eicosénico, el docosénico o el clupanodónico.

- A_3 significa preferentemente un radical alquílico o alquenílico con 12 a 22, y especialmente 16 a 22, átomos de carbono. Y es preferentemente hidrógeno. La suma de r+s es más ventajosamente de 6 a 8. R_2 e Y pueden tener cada uno dentro de la misma molécula significados diferentes.
- 15.

- Cuando A_3 significa alquilo, se trata de radicales como, por ejemplo, n-dodecilo, miristilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo,
20. araquidilo o behenilo. En calidad de radicales alquénicos para A_3 entran en cuenta, por ejemplo, dodecenilo, hexadecenilo, oleílo u octadecenilo.

- Se prefieren los compuestos de la fórmula
25. (4) en los que A_1 significa alquilfenilo con 4 a 12 átomos de carbono en la porción alquímica, o-fenilfenilo o alquilo o alquenilo con 10 a 18 átomos de carbono en cada caso.

El radical de ácido X puede derivarse de ácidos dicarboxílicos orgánicos de 2 a 6 átomos de carbono, de preferencia alifáticos, como el ácido maleico, el malónico, el succínico o especialmente el sulfosuccínico, o puede ser introducido por reacción con un ácido haloacético (por ejemplo, el ácido cloroacético). En este caso está ligado por medio de un puente de éster, o respectivamente de éter, con el radical



20. Sin embargo, X se deriva preferentemente de oxácidos inorgánicos polibásicos, como el ácido ortofosfórico o, sobre todo, el ácido sulfúrico.

25. El radical de ácido X se halla de preferencia en forma de sal, o sea por ejemplo como sal alcalinometálica, amónica o amínica. Ejemplos de estas sales son las de sodio, potasio, amonio, trimetilamina, etanolamina, dietanolamina o trietanolamina.

En el caso de las unidades de óxido de alquileo $\left\{ \text{CH}_2 \underset{\text{R}_2}{\text{CH}} - \text{O} \right\}$ o $\left\{ \text{CH}_2 \underset{\text{Y}}{\text{CH}} - \text{O} \right\}$, se trata normalmente

5. de unidades de óxido de etileno o de óxido de 1,2-propileno; estas últimas se hallan preferentemente en mezcla con unidades de óxido de etileno en los compuestos de las fórmulas (3) a (6).

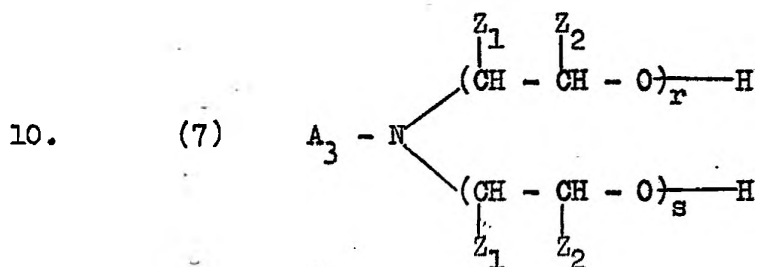
10. Tienen interés especial los tensioactivos aniónicos de la fórmula (6) en los que el radical A_3 significa alqueno o, sobre todo, alquilo con 16 a 22 átomos de carbono. Y es hidrógeno, la suma de r y s es 2 a 10, en particular 4 a 10, y X se deriva del ácido sulfúrico, mientras que el tensioactivo se halla en forma de sal alcalinometálica, amónica o amínica.

15. Se trata aquí por ejemplo de ésteres poliglicólicos de alcohol graso sulfatados, con 2 a 10 grupos etéreos, como por ejemplo la sal sódica del éster glicólico sulfatado de alcohol laurílico o la sal amónica del éster triglicólico sulfatado de alcohol laurílico.
- 20.

25. Se han revelado muy apropiadas combinaciones especiales de los componentes (3) y (5), en particular mezclas de alcanolamidas de ácido graso, como la N,N-bis-(2-hidroxietyl)-amida de ácido de grasa de coco, la N,N-bis-(2-hidroxietyl)-amida de ácido láurico o la N,N-bis-(3-hidroxiethyl)-amida de ácido láurico, con la sal bis-(2-hidroxietyl)-amónica del éster triglicólico sulfatado de alcohol laurílico.

Con frecuencia se emplean también mezclas de varios tensioactivos aniónicos diferentes.

5. En muchos casos se ha demostrado conveniente reemplazar una parte del componente (5) por el componente (6). Para el componente (6) se trata de compuestos anfóteros, o sea ésteres ácidos cuaternizados o sales de compuestos de la fórmula



en la que

15. A_3 , r y s tienen el mismo significado que antes y de

Z_1 y Z_2 uno es hidrógeno, metilo o fenilo y el otro es hidrógeno.

20. La estructura del componente (6) corresponde hasta la cuaternización al componente (5) del tipo de la fórmula (6).

25. La cuaternización se realiza por métodos ya de sí conocidos. Para ella pueden utilizarse los agentes de alquilación o aralquilación usuales. Pero se prefieren como agentes cuaternizantes el sulfato de dimetilo, el sulfato de dietilo, la cloroacetamida, la etilenclorohidrina, la etilenbromohidrina, la epiclorohidrina o la epibromohidrina, así como el cloruro de bencilo.

De estos ésteres se prefiere especialmente la sal amónica, cuaternizada con sulfato de dimetilo, del éster disulfúrico del producto de reacción de 1 mol de amina de grasa de sebo con 2 a 9, y en particular 6 a 8, moles de óxido de etileno.

5. Se comprende lógicamente que los componentes 1) a 6) pueden añadirse al baño también en forma de una preparación, antes de la tinción o durante ella.

10. Las preparaciones utilizadas en el procedimiento de este invento son aptas especialmente para incrementar la difusión de los colorantes en el baño tintóreo y permiten en consecuencia mejorar la igualdad de la fibra y agotar por completo los baños tintóreos.

15. Las preparaciones pueden componerse por simple removimiento de los componentes 1) a 6) citados, a temperaturas de 15 a 80° C y particularmente a temperaturas de 15 a 30° C. Con adición ulterior de agua y/o de un disolvente miscible con el agua, se las obtiene en forma de mezclas homogéneas, de preferencia límpidas, que tienen muy buena estabilidad en el almacenamiento a la temperatura del ambiente.

20. Sin embargo, las nuevas preparaciones pueden componerse también sin agua o sin adición del disolvente miscible con agua. En este caso se obtienen preparaciones concentradas que tienen un contenido total de materia activa de 25 a 75 % en peso.

Las preparaciones contienen con ventaja, siempre en relación a la preparación:

5. 10 a 70 % en peso del componente 1),
5 a 30 % en peso del componente 2),
0 a 25 % en peso del componente 3),
0 a 20 % en peso del componente 4),
0 a 5 % en peso de una base y
0 a 65 % en peso de agua y/o de un disolvente orgánico miscible con el agua.

10. Este último es de preferencia el isopropanol y/o uno de los β -alcoxialcanoles citados al principio, en especial el β -etoxietanol. Estos disolventes pueden utilizarse solos o junto con agua.

15. Por otra parte, las preparaciones pueden contener todavía 0 a 20 % en peso de cada uno de los componentes 5) y 6).

20. Siempre que los componentes 3), 4), 5) y 6), la base y el disolvente se empleen conjuntamente, ya sea solos, por pares o juntos, las preparaciones pueden contener con ventaja, siempre en relación a la preparación:

25. 0,1 a 25 % en peso del componente 3),
0,1 a 20 % en peso del componente 4),
0,1 a 20 % en peso del componente 5),
0,1 a 20 % en peso del componente 6),
0,1 a 5 % en peso de una base y/o de un disolvente orgánico miscible con el agua.

Preparaciones especialmente preferidas

contienen:

5. 10 a 30 % en peso del componente 1),
5 a 20 % en peso del componente 2),
5 a 20 % en peso del componente 3),
0 a 20 % en peso del componente 4),
1 a 3 % en peso de hidróxido de metal alcalino
y
10 a 60 % en peso de isopropanol, β -etoxietanol
y/o, de preferencia, agua,
10. siempre respecto al total de la preparación.

15. La relación ponderal del componente 1) respecto al componente 2) oscila con ventaja entre 10:1 y 1:3, preferentemente entre 3:1 y 1:2, y respecto al componente 3), de conveniencia, entre 4:1 y 1:2, preferentemente entre 2:1 y 1:1.

Otras preparaciones preferidas contienen:

20. 3 a 10 % en peso del componente 1),
3 a 10 % en peso del componente 2),
3 a 10 % en peso del componente 3),
0 a 10 % en peso del componente 4),
10 a 20 % en peso del componente 5),
0 a 15 % en peso del componente 6) y
0,5 a 5 % en peso de una base, con
25. 60 a 70 % en peso de un disolvente orgánico miscible con agua y/o, de preferencia, agua.

La proporción cuantitativa de preparación en el baño tintóreo es convenientemente de 0,5 a 4 %

en peso, preferentemente de 1,5 a 3 % en peso, respecto al peso del material de lana que se tiñe.

- En concepto de material de fibra lanífero que puede teñirse por el procedimiento de este
5. invento cabe citar la lana sola o las mezclas de lana y poliamida o de lana y poliéster. El material de fibra puede hallarse para ello en los más diversos estadios de elaboración; por ejemplo, en forma de hilos, copos, género en piezas o géneros de punto,
10. como vellón de fibra o, preferentemente, como peinado o fibras sueltas.

- En el caso de los colorantes aniónicos se trata por ejemplo de sales de colorantes mono-
15. azoicos, disazoicos o poliazoicos desmetalizados o portadores de metal pesado, con inclusión de los colorantes formazánicos, lo mismo que los colorantes antraquinónicos, xanténicos, nitro, trifenilmetánicos, naftoquinonimínicos y ftalocianínicos. El carácter
20. aniónico de estos colorantes puede estar motivado por la formación de complejo metálico sola y/o por substituyentes ácidos salígenos, como los grupos de ácido carboxílico, los grupos de éster de ácido sulfúrico y de ácido fosfónico, los grupos de ácido fosfónico o los grupos de ácido sulfónico. Estos
25. colorantes pueden presentar también en la molécula las agrupaciones llamadas "reactivas", que establecen con la porción de lana que se ha de teñir un enlace covalente.

- De preferencia se emplean como colorantes aniónicos colorantes complejos de metal 1:2. Estos contienen como átomo central un átomo de metal pesado, como, por ejemplo, un átomo de cobalto o en particular un átomo de cromo. Con el átomo central están unidos dos componentes complejadores, de los cuales uno a lo menos es una molécula de colorante, aunque de preferencia ambos son moléculas de colorante. Moléculas de colorante apropiadas son sobre todo los colorantes azoicos que en posición o,o' respecto al puente azoico presentan un substituyente respectivo capacitado para la formación de complejo. Al mismo tiempo, las dos moléculas de colorante participantes en la formación de complejo pueden ser iguales o diferentes una de otra y presentar un solo puente azoico o varios. También pueden utilizarse mezclas de los colorantes aniónicos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Tienen interés especial los complejos mixtos 1:2-crómicos de colorantes azoicos que presentan un grupo de ácido sulfónico.
- 20.

- La cantidad de los colorantes añadidos al baño se orienta según la intensidad de colorido deseada; en general se han acreditado cantidades de 0,1 a 10 % en peso respecto al material de fibra utilizado.
- 25.

Los baños tintóreos pueden contener ácidos minerales, como ácido sulfúrico o ácido fosfórico, ácidos orgánicos, de conveniencia ácidos

- carboxílicos alifáticos inferiores, como el ácido fórmico, el acético o el oxálico, y/o sales, como el acetato amónico, el sulfato amónico 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, el cual normalmente es de 4 a 7 y preferentemente de 5 a 6. Siempre que la preparación según este invento se aplique antes de la tinción, el ácido o la mezcla amortiguadora debe añadirse de conveniencia al baño de tratamiento previo.
- 5.
- 10.

- Las preparaciones de agente auxiliar pueden también elaborarse con los colorantes ya antes de la tinción, formando preparaciones de colorante sólidas, pastosas o líquidas que se distinguen por buena permanencia y facilidad de manejo. La mezcla puede efectuarse, por ejemplo, en medio acuoso y con secamiento consecutivo o por amasadura.
- 15.

- Los baños tintóreos pueden contener, además del colorante y de las preparaciones que se han mencionado, otros aditivos, como por ejemplo electrólitos, agentes protectores de la lana, igualadores, humectantes y antiespumantes.
- 20.

- La relación del baño puede elegirse dentro de un amplio intervalo; por ejemplo, de 1:1 a 1:100 y preferentemente de 1:10 a 1:50.
- 25.

La tinción del material de fibra lanífero se efectúa con ventaja en baño acuoso, por el proce-

dimiento de extracción, por ejemplo a temperatura en el intervalo de 60 a 120° C y preferentemente de 80 a 98° C.

5. El tiempo de tinción puede variar en dependencia de las necesidades, pero normalmente es sólo de 15 a 45 minutos, lo cual corresponde a una reducción de 25 a 75 % del tiempo convencional de tinción, que es de 60 minutos.

10. Para el procedimiento de este invento no se necesitan dispositivos especiales. Pueden emplearse los aparatos de teñir corrientes, como por ejemplo baños abiertos, jiggers, aparatos de paletas o de boquillas, aparatos de circulación o tinajas de aspadera.

15. La tinción del material de fibra se realiza convenientemente tratando primeramente con la preparación el género para teñir y tiñéndolo en el mismo baño después de la adición del colorante. También puede procederse aplicando la preparación durante la operación de teñir. Para ello se la mezcla simplemente al baño acuoso de colorante y se la aplica al material textil al mismo tiempo que el colorante. La aplicación de la preparación puede efectuarse también antes de la tinción, en un baño separado,
20. en cuyo caso este tratamiento previo puede realizarse tanto por el método de extracción como por el método de fulardeo. De preferencia se introduce el material
- 25.

- de fibra lanífero en un baño que contiene el ácido y la preparación y que presenta una temperatura de 40 a 60° C y se trata el material durante 5 a 15 minutos a esta temperatura. Se añaden luego los colorantes y se aumenta despacio la temperatura del baño tintóreo para teñir en el intervalo de temperatura indicado antes durante 15 a 45 minutos, preferentemente durante 20 a 40 minutos. Al final se retira el material teñido y se le seca como es costumbre.
- 5.
- 10.

- Por el procedimiento tintóreo de este invento se obtienen tinturas uniformes y de colorido intenso, que se distinguen también por buenas cualidades de resistencia al frote y buen rendimiento del color. Por lo demás, las otras propiedades de solidez de las tinturas, como por ejemplo la resistencia a la luz y las resistencias a la mojadura, no son influenciadas por la utilización de la mezcla conforme a este invento.
- 15.

- En comparación con la manera convencional de teñir la lana, el procedimiento de este invento ofrece la ventaja de un acortamiento del tiempo de tinción, y en particular se consigue un agotamiento completo del baño tintóreo. En virtud de ello huelga el enjuague antes del secamiento del material textil.
- 20.
- 25.
- Por otra parte, el baño puede ser utilizado para seguir tiñendo, por lo que en agua, energía, tiempo y productos químicos se logran ahorros respetables.

Al mismo tiempo se consigue un importante progreso ecológico.

- El procedimiento de este invento se distingue no sólo por estas ventajas económicas y ecológicas, sino porque se logran además tinturas de mayor colorido y mejoradas en la igualdad de la fibra, en comparación con los procedimientos utilizados hasta ahora.
- 5.

- En los ejemplos que siguen, las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso. Los productos de reacción o respectivamente compuestos que a continuación se reseñan son ejemplos de los componentes 2), 3) y 5) de los ejemplos de tinción:
- 10.

15. Componente 2):

- A₁ Producto de reacción de 3 moles de óxido de etileno a 1 mol de 2-etil-hexanol
- A₂ Producto de reacción de 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de 2-etil-hexanol
20. A₃ Producto de reacción de 3 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol estearílico
- A₄ Producto de reacción de 9 moles de óxido de etileno a 1 mol de Alfol (1014)
- A₅ Producto de reacción de 3 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol hexadecílico
- 25.

- A₆ Producto de reacción de 6 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol oleílico
- A₇ Producto de reacción de 1 mol de óxido de etileno a 1 mol de fenol
5. A₈ Producto de reacción de 4 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-cresol
- A₉ Producto de reacción de 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de tributilfenol
10. A₁₀ Producto de reacción de 4 moles de óxido de etileno a 1 mol de octilfenol
- A₁₁ Producto de reacción de 3 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol
- A₁₂ Producto de reacción de 4 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol
15. A₁₃ Producto de reacción de 6 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol
- A₁₄ Producto de reacción de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de o-fenilfenol
- A₁₅ Producto de reacción de 51 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de glicerina
20. A₁₆ Producto de reacción de 51 moles de óxido de propileno y 12 moles de óxido de etileno a 1 mol de glicerina
25. A₁₇ Producto de reacción de 3 moles de óxido de etileno a 1 mol de ácido oleico.

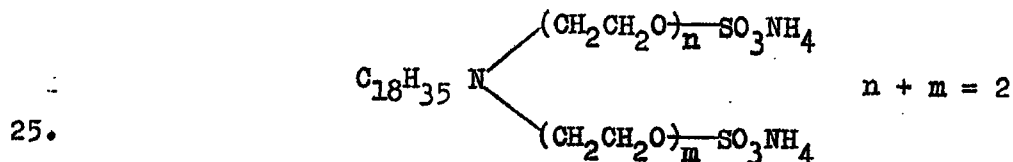
A₁₈ Producto de reacción de 2 moles de poli-propilenglicol (de peso molecular 1000) y 1 mol de ácido adípico

Componente 3):

5. B₁ N,N-bis-(2-hidroxi-til)-amida de ácido de grasa de coco
- B₂ Producto de adición de 1 mol de óxido de etileno a 1 mol de N,N-bis-(2-hidroxi-til)-amida de ácido de grasa de coco
10. B₃ N,N-bis-(2-hidroxi-til)-amida de ácido oleico
- B₄ Producto de reacción de 1 mol de ácido de grasa de coco con 2 moles de di-(2-hidroxi-til)-amida
15. B₅ N,N-bis-(2-hidroxi-til)-amida de ácido láurico
- B₆ N,N-bis-(3-hidroxi-propil)-amida de ácido de grasa de coco

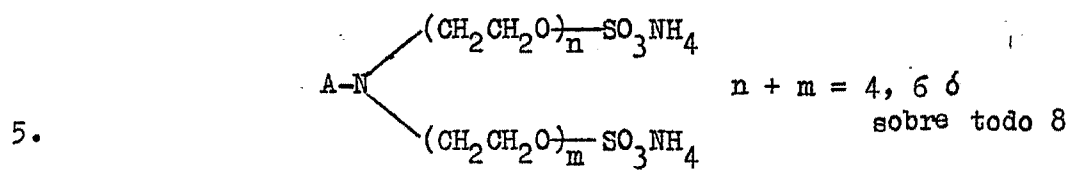
Componente 5):

20. C₁ Sal amónica del éster ácido de ácido piro-sulfúrico de la fórmula

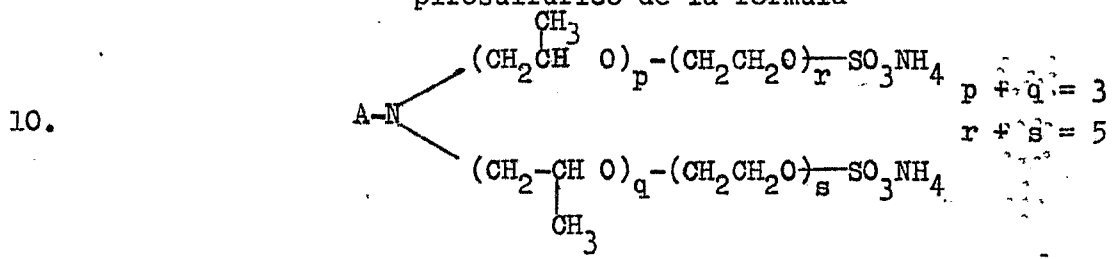


10

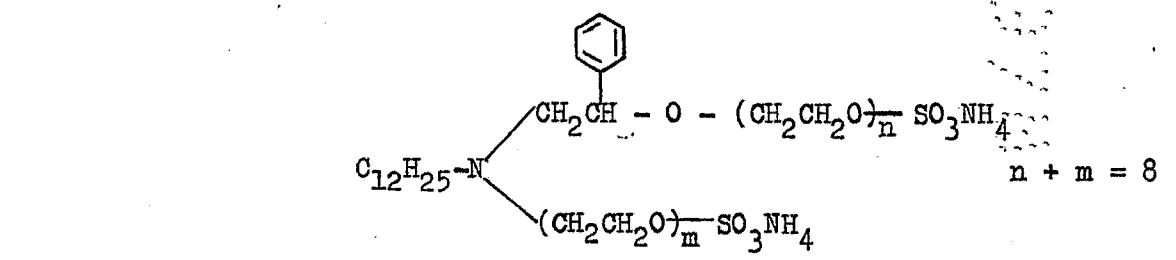
C₂ Sal amónica del éster ácido de ácido
pirosulfúrico de la fórmula



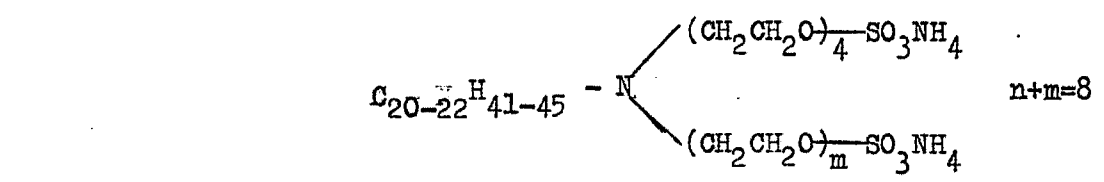
C₃ Sal amónica del éster ácido de ácido
pirosulfúrico de la fórmula



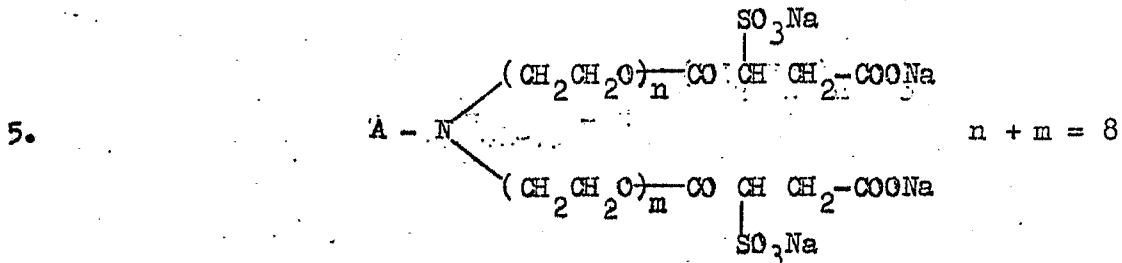
C₄ Sal amónica del éster ácido de ácido
pirosulfúrico de la fórmula



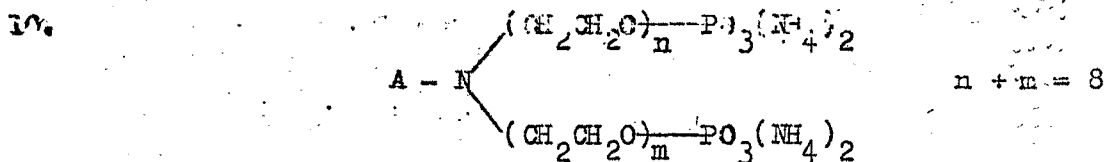
C₅ Sal amónica del éster ácido de ácido
pirosulfúrico de la fórmula



C₆ Sal sódica del semiéster de ácido di-sulfosuccínico de la fórmula

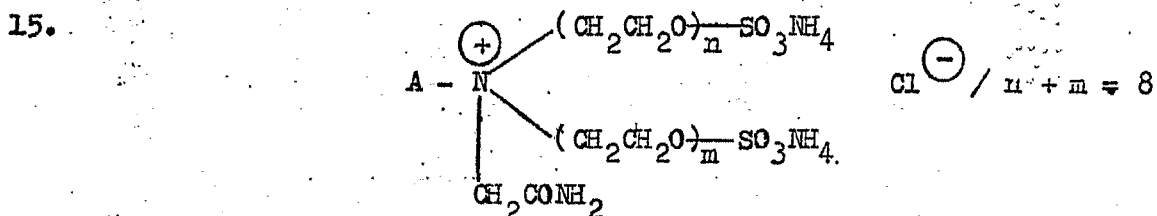


C₇ Sal amónica del éster ácido de ácido di-fosfórico de la fórmula

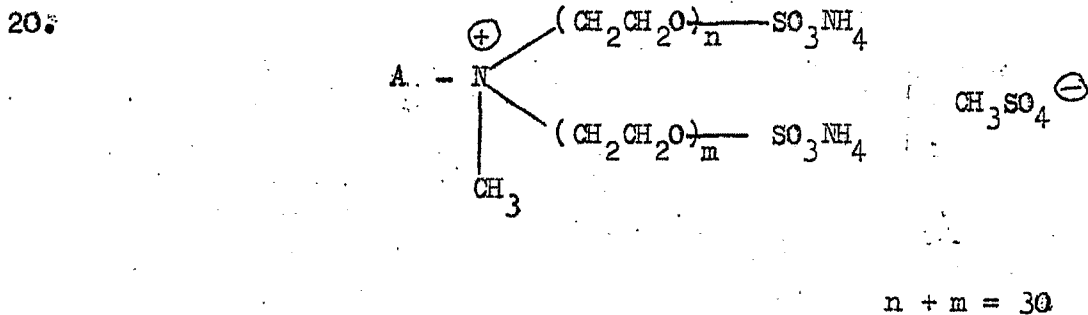


Componente 6):

D₁ Sal amónica cuaternaria de la fórmula



D₂ Sal amónica cuaternaria de la fórmula



A significa en todos los casos el radical de hidrocarbano de la amina de grasa de sebo.

Ejemplo 1

9. Bajo nitrógeno y con agitación se calientan a 90° C durante 2 horas 120 g de un producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 8 moles de óxido de propileno, 58,8 g de anhídrido maleico y 0,4 g de di-(tercibutil)-p-cresol. Se trata luego con 64 g de dietilenglicol, 40 g de ácido de grasa de coco, 150 g de tolueno y 1 g de ácido sulfúrico al 10. 96 %, se calienta la mezcla hasta ebullición y se separan por destilación azeotrópica en el curso de 4 1/2 horas alrededor de 15 g de agua. La solución, 15. enfriada hasta la temperatura del ambiente, se trata con 10 g de carbonato sódico anhidro y se agita durante 30 minutos. Se separa por filtración la sal obtenida y se destila el disolvente en vacío. El 20. residuo, un aceite amarillo, se mezcla con 76 g de anhídrido ftálico y 4 g de tri-n-butilamina y se calienta a 100° C durante 3 horas. Se obtienen 344 g de un aceite amarillo viscoso, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 2

25. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 40 g de ácido de grasa

de coco se incluyen 56,4 g de ácido oleico. Se obtienen 360 g de un aceite pardoamarillo, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 3

5. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 40 g de ácido de grasa de coco se incluyen 51 g de ácido palmítico. Se obtienen 355 g de un aceite amarillo viscoso, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 4

10. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 40 g de ácido de grasa de coco se incluyen 56,8 g de ácido esteárico. Se obtienen 360 g de una pasta débilmente amarillenta, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 5

20. Se procede como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 64 g de dietilenglicol se incluyen 38 g de etilenglicol. Se obtienen 318 g de un aceite amarillo, pegajoso, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 6

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 64 g de dietilenglicol

se incluyen 120 g de polietilenglicol de peso molecular medio 200. Se obtienen 400 g de un aceite amarillo viscoso, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

5.

Ejemplo 7

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 8 moles de óxido de propileno se incluyen 80 g de un producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 4 moles de óxido de propileno. Se obtienen 304 g de un aceite amarillo viscoso, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

10.

Ejemplo 8

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 40 g de ácido de grasa de coco se incluyen 56 g de ácido esteárico y en lugar de 64 g de dietilenglicol se incluyen 120 g de polietilenglicol de peso molecular medio 200. Se obtienen 416 g de un aceite amarillo viscoso, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

15.

20.

Ejemplo 9

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 58,8 g de anhídrido maleico se incluyen 68,3 g de anhídrido glutárico.

Se obtienen 353 g de un aceite amarillo viscoso, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 10

5. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 58,8 g de anhídrido maleico se incluyen 60 g de anhídrido succínico. Se obtienen 345 g de un aceite viscoso amarillo, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 11

10. Bajo nitrógeno y con agitación se calientan a 90° C durante 2 horas 120 g de un producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 8 moles de óxido de propileno, 58,8 g de anhídrido maleico y 0,4 g de di-(tercibutil)-p-cresol. Se mezcla luego con 120 g de polietilenglicol de peso molecular medio 200, 40 g de ácido de grasa de coco y 1 g de ácido sulfúrico al 96 % y se mantiene la mezcla reaccional a 110° C y en vacío durante 4 horas, con lo cual se destilan 15 g de agua. Se enfría luego hasta la temperatura del ambiente y se añaden 1,6 g de una solución al 20. 50 % de hidróxido sódico. El aceite amarillo resultante se mezcla con 76 g de anhídrido ftálico y se calienta durante 3 horas a 100° C. Se obtienen 400 g de un aceite amarillo viscoso, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %. 25.

Ejemplo 12

5. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 11, pero en lugar del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 8 moles de óxido de propileno se incluyen 80 g de un producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 4 moles de óxido de propileno. Se obtienen 360 g de un aceite viscoso amarillo, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

10.

Ejemplo 13

15. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 11, pero en lugar de 120 g de polietilenglicol se incluyen 240 g de polipropilenglicol de peso molecular medio 400. Se obtienen 520 g de un aceite amarillo, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

20.

Ejemplo 14

25. Bajo nitrógeno y con agitación se calientan a 170° C 120 g de un producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita y 8 moles de óxido de propileno, 87,6 g de éster dimetílico de ácido succínico, 120 g de tetraetilenglicol, 0,5 g de acetato cálcico anhidro y 1 g de trióxido de antimonio, con lo cual se destilan 10 cc de metanol. Tan pronto como remite el desprendimiento de metanol, se aumenta la tempe-

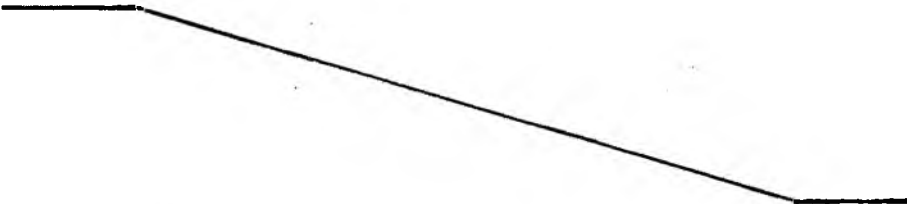
ratura interna hasta 205° C. En el curso de unas 3 horas se separan por destilación otros 22 cc de metanol. Se enfría la fusión hasta 110° C y después de añadir 40 g de ácido de grasa de coco y 2' g de ácido sulfúrico al 96 % se mantiene en vacío a 110° C durante 4 horas, con lo cual se destilan 3,6 g de agua. A continuación se enfría hasta la temperatura del ambiente y se añaden 3,2 g de una solución al 50 % de hidróxido sódico. El aceite pardoamarillo resultante se mezcla con 76 g de anhídrido ftálico y se calienta a 100° C durante 3 horas. Se obtienen 400 g de un aceite viscoso pardoamarillo, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

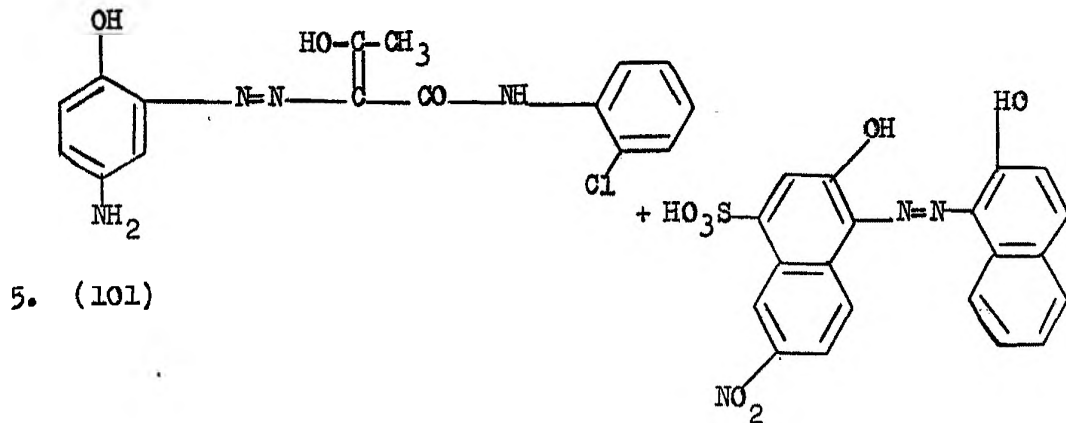
Ejemplo 15

15: Se calientan a 90° C durante 2 horas, bajo nitrógeno y con agitación, 80 g de un producto de condensación de 1 mol de glicerina y 5 a 6 moles de óxido de propileno, 39,2 g de anhídrido maleico y 0,4 g de di-(tercibutil)- β -cresol. Se trata luego con 80 g de tetraetilenglicol, 55 g de ácido esteárico y 0,8 g de ácido sulfúrico al 96 % y se mantiene la mezcla reaccional a 110° C y en vacío durante 4 horas, con lo que se destilan 10,5 g de agua. Se enfría hasta la temperatura del ambiente y se añaden 1,3 g de una solución al 50 % de hidróxido sódico. Se trata el aceite con 59,2 g de anhídrido ftálico y se calienta a 100° C durante 3 horas. Se obtienen

305 g de un aceite viscoso, de color amarillo claro, lo que corresponde a un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 16

- En un aparato tintóreo de circulación
5. se humectan en 2500 litros de agua a 50° C 100 kg de lana suelta. Se añaden luego al líquido circulante
10. 1500 g de ácido acético al 80 % y
2500 g de un preparado constituido por
15 % del producto compuesto según el
Ejemplo 1,
15 % de una mezcla del componente B₁
y la sal di-(β-hidroxietil)-amí-
nica de éter triglicólico sulfa-
tado de alcohol laurílico en la
proporción de 1:1,
15 % del componente A₂,
3 % de solución al 30 % de hidróxido
sódico y
52 % de agua
15. 20. y se deja circular el baño durante 10 minutos más.
A continuación se añaden al baño 1000 g de un complejo mixto 1:2-crómico con una molécula de colorante de cada una de las fórmulas
- 



10. se calienta el baño tintóreo en el curso de 30 minutos hasta ebullición y se tiñe la lana a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se centrifuga la lana y se la seca. Se obtiene una tintura olivácea uniforme, de excelentes propiedades de resistencia al frote y a la mojadura.

Ejemplo 17

15. Si en lugar del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 16 se emplean 2500 g de otro preparado constituido por

24 % del producto compuesto según el

Ejemplo 1,

6 % del componente B₄,

10 % del componente A₁₄,

20.

20 % del fosfato de tributilo y

40 % de éster monoetílico de etilenglicol

25.

y se tiñe en lo demás como en el Ejemplo 16, se obtiene igualmente una tintura olivácea igual sobre lana, tintura que tiene excelentes propiedades de resistencia al frote y a la mojadura.

Ejemplo 18

Si en lugar del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 16 se emplean 2500 g de otro preparado constituido por

5. 15 % del producto compuesto según el Ejemplo 11,
15 % de una mezcla del componente B₁ y la sal di-(2-hidroxietil)-amínica del éter triglicólico sulfatado de alcohol laurílico en la proporción ponderal de 1:1,
10. 15 % del componente A₂,
3 % de solución al 30 % de hidróxido sódico,
y
52 % de agua

15. y se tiñe en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 16, se obtiene igualmente sobre lana una tintura olivácea igual, de excelente resistencia al frote y a la mojadura.

Ejemplo 19

20. Si en lugar del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 16 se emplean 2500 g de otro preparado constituido por

- 15 % del producto compuesto según el Ejemplo 1,
25. 30 % del componente A₂,
5 % de fosfato de tributilo,

3 % de tri-(2-hidroxi-etil)-amina y
47 % de agua

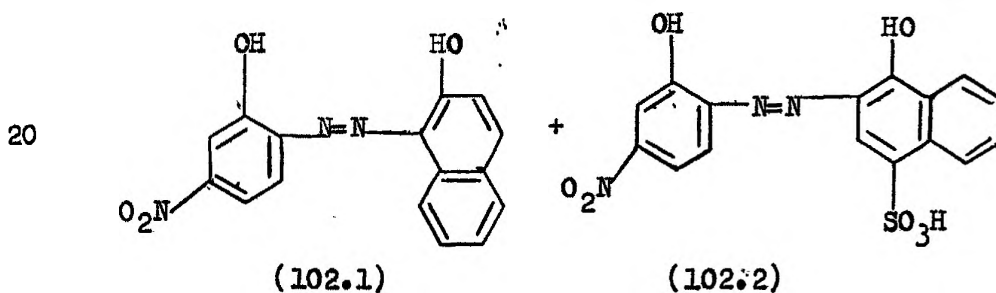
5. y se tiñe en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 16, se obtiene igualmente una tintura olivácea igual, de excelentes propiedades de resistencia al frote y a la mojadura.

Ejemplo 20

10. En un aparato de empacar que contiene 1000 litros de agua de 70° C se introducen 100 kg de lana peinada. Luego se añaden

4000 g de sulfato amónico,
1000 g de ácido acético al 80 % y
3000 g del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 16.

15. Al cabo de 10 minutos se agregan 4000 g de un complejo mixto 1:2-crómico con una molécula de colorante de cada una de las fórmulas



25. y se calienta el baño en el curso de 30 minutos hasta la temperatura de ebullición, después de lo cual se tiñe la lana a esta temperatura durante 45 minutos.

Ejemplo 22

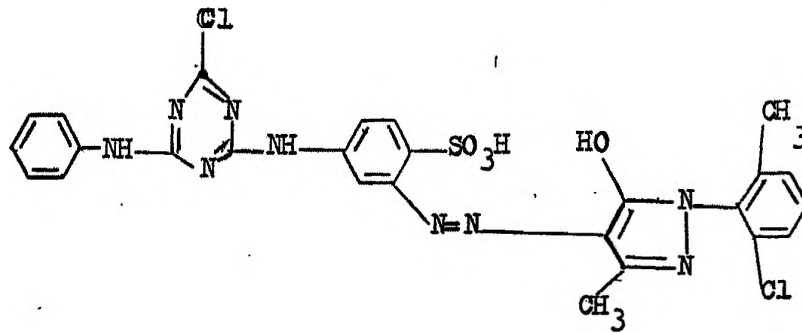
En un aparato de empacar con portamaterial cambiabile se calientan a 70° C 1000 litros de agua y se humedecen a 70° C 100 kg de lana suelta.

5. Luego se añaden en intervalos de 5 minutos los aditivos siguientes:

2000 g de ácido acético al 80 %,

2500 g del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 16 y

10. 2000 g de un colorante amarillo de la fórmula.

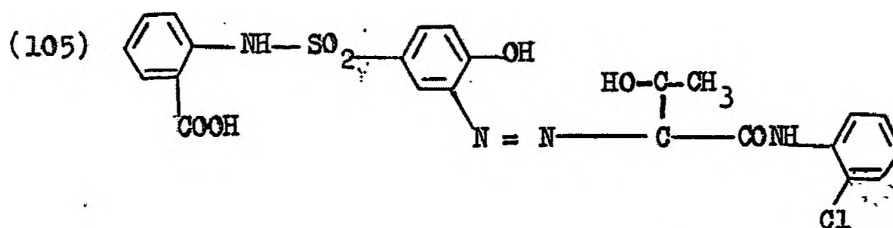


Luego se calienta el baño tintóreo hasta temperatura de ebullición en el curso de 30 minutos y se tiñe la lana a esta temperatura durante 30 minutos más. A continuación se retira el portamaterial, se centrifuga la lana y se la seca.

20. Se completa el baño residual con agua fría hasta un volumen de 1000 litros y se ajusta a 70° C la temperatura del baño. Luego se introduce un nuevo portamaterial con otros 100 kg de lana suelta y se añaden al baño los aditivos siguientes:

2000 g de ácido acético al 80 %,
2500 g del preparado que se ha descrito
en el Ejemplo 16 y
2000 g de un complejo 1:2-cobáltico, amarillo,
de un colorante de la fórmula

5.



10. Luego se calienta el baño tintóreo en el curso de 30 minutos hasta ebullición y se tiñe la lana a esta temperatura durante 30 minutos más. Se retira otra vez el portamaterial y se trata la lana como en la primera tinción.

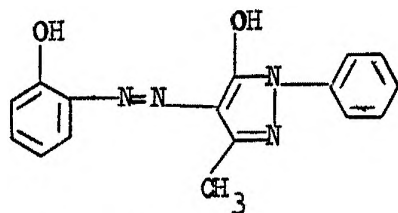
15. De la manera que se ha descrito hasta ahora se obtienen todavía 6 tinturas, cada vez con un baño residual completado hasta 1000 litros con agua y calentado hasta 70° C y con 100 kg de lana suelta; los baños para cada una de las tinturas

20. reciben los aditivos siguientes:

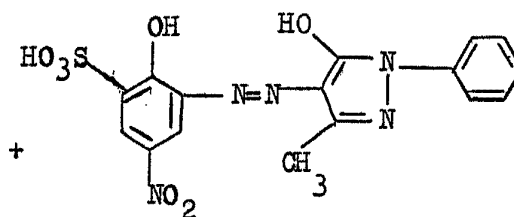
3^a tintura:

2500 g del preparado descrito en el Ejemplo 16,
1000 g de ácido acético al 80 % y
2000 g de un complejo mixto 1:2-crómico, ana-

25. ranjado, con una molécula de colorante de cada una de las fórmulas



(106.1)



(106.2)

5. 4^a tintura:

2500 g del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 16,

3000 g de ácido acético al 80 % y

2000 g del colorante complejo mixto, 1:2-crómico,

10. mico, de los compuestos de las fórmulas (103.1) y (103.2).

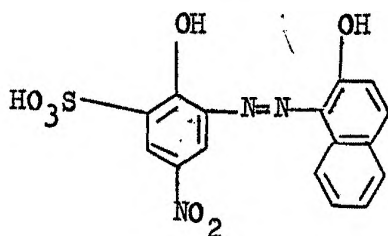
5^a tintura:

2500 g del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 16,

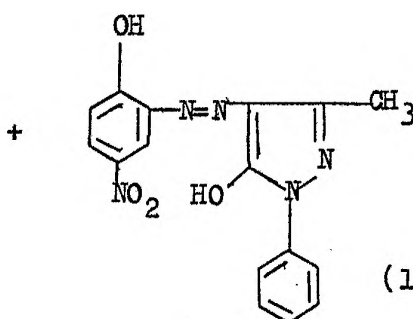
15. 2000 g de ácido acético al 80 % y

2000 g del complejo mixto 1:2-crómico, rojo-pardo, con una molécula de colorante de cada una de las fórmulas

20.



(107.1)



(107.2)

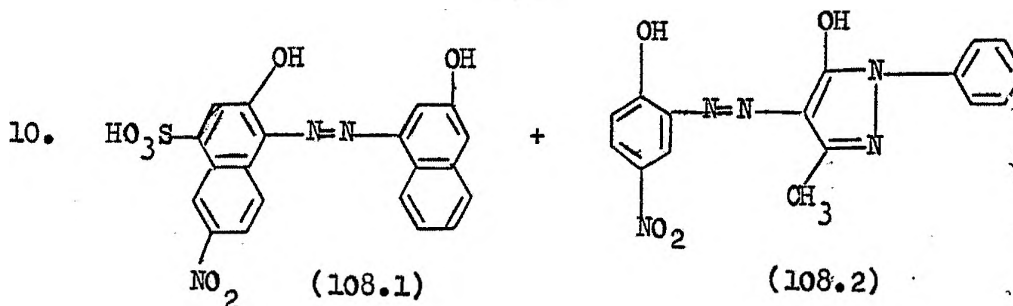
25.

6^a tintura:

2500 g del preparado descrito en el Ejemplo 16,

3000 g de ácido acético al 80 % y

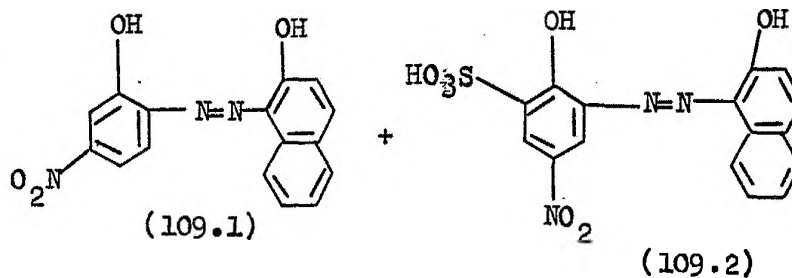
5. 2000 g de un complejo mixto 1:2-crómico, pardo oscuro, con una molécula de colorante de cada una de las fórmulas



7^a tintura:

15. 2500 g del preparado descrito en el Ejemplo 16,
3000 g de ácido acético al 80 % y
2000 g del complejo mixto 1:2-crómico, gris,
con una molécula de colorante de cada una de las fórmulas

20.

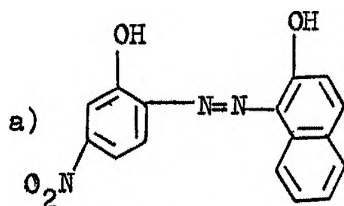


25. 8^a tintura:

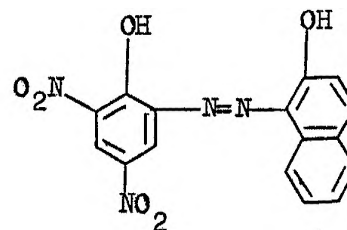
2500 g del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 16,

2000 g de ácido acético al 80 % y
4000 g de un colorante complejo mixto 1:2-crómico,
negro, obtenido por adición de
los colorantes de las fórmulas a) a d)

5.

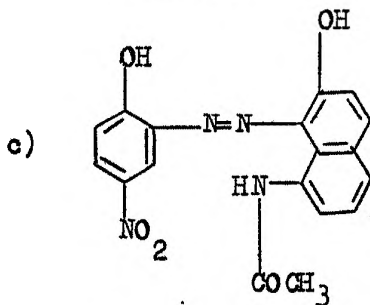


(110.1)



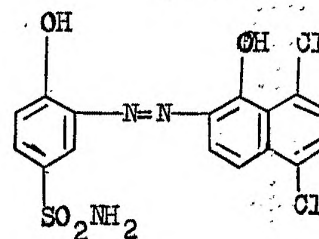
(110.2)

10.



(110.3)

d)

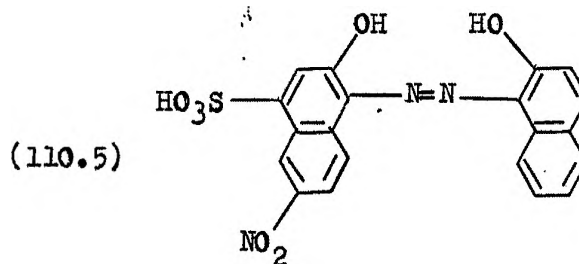


(110.4)

15.

al complejo 1:1-crómico del colorante
de la fórmula

20.



25.

En la última tintura la lana se tiñe a
temperatura de ebullición durante 45 minutos, en vez
de 30 minutos.

5.^a Las ocho tinturas resultantes son equiparables en matiz y propiedades de solidez a las tinturas respectivas que se obtienen en baño tintóreo fresco cada vez. No obstante, se logran en la mitad de tiempo de tinción.

10.^a Si se procede exactamente igual que se ha descrito en el Ejemplo 22 pero se emplea cada vez un baño tintóreo sin el preparado descrito en el Ejemplo 16, se obtienen tinturas menos sólidas, tostadas, con matiz alterado, porque cada vez ha quedado en el baño tintóreo colorante de las tinciones anteriores.

Ejemplo 23

15. En un aparato para teñir madejas se tiñen en 3000 litros de agua 100 kg de hilo de cable de lana procediendo de la manera siguiente:

Se calienta el baño tintóreo a 40° C y se añaden luego

20. 2000 g de sulfato amónico y
2000 g de ácido acético al 80 %.

Se introduce a continuación el material y se añaden al baño tintóreo, por la vía del depósito de preparación

25. 2000 g de un preparado I de agente auxiliar que contiene:
15 % del producto compuesto según los Ejemplos 13, 14 ó 15,
15 % del componente A₂,

15 % de la mezcla que se ha descrito
en el Ejemplo 16,

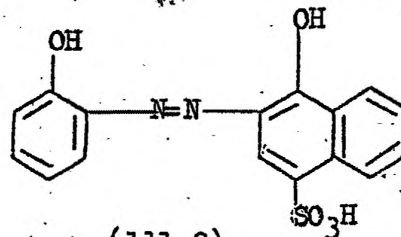
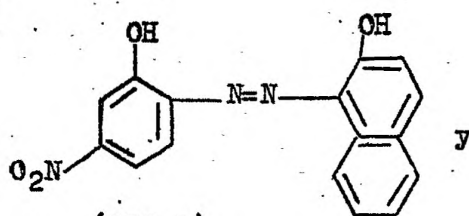
4 % de solución al 30 % de hidróxido
sódico y

51 % de agua.

5.

La dirección del baño se cambia cada 3
minutos. Luego se procede a la adición del colorante
disuelto, o sea 2000 g del complejo mixto 1:2-crómico
con una molécula de colorante de cada una de las fórmulas

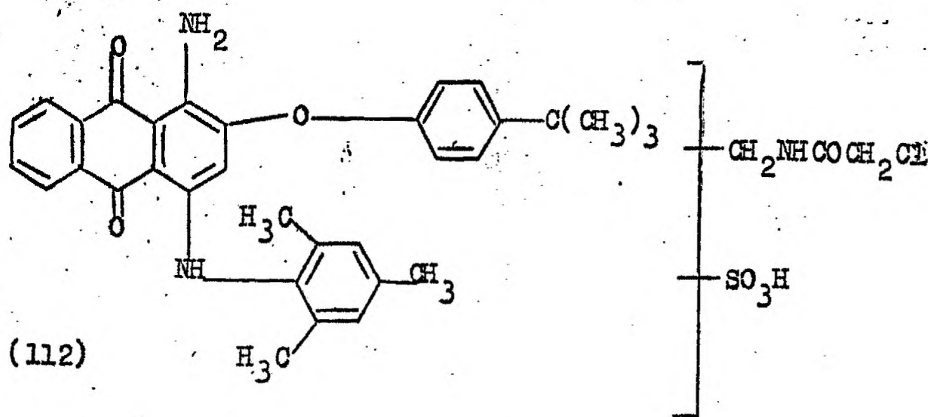
10.



15.

y 2000 g del colorante de la fórmula

20.



25.

Se calienta luego hasta ebullición en 40 minutos y
se hierve durante 30 minutos. El baño tintóreo queda
agotado prácticamente por completo.

Si se tiñe sin preparado de agente auxiliar, el agotamiento del baño es de una parte claramente menor y de otra parte el nivel de solidez resulta insatisfactorio.

5. En lugar del preparado I que se ha expuesto puede teñirse con resultado igualmente bueno en presencia de los preparados siguientes:

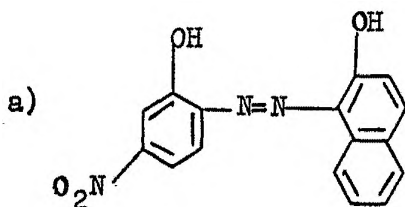
10. II. 15 % del producto según el Ejemplo 11,
15 % del componente A₇,
15 % de la mezcla que se ha descrito en el Ejemplo 16,
4 % de solución al 30 % de hidróxido sódico y
51 % de agua.
15. III. 15 % del producto según el Ejemplo 11,
15 % del componente A₂,
15 % del componente B₆ y
4 % de solución al 30 % de hidróxido sódico.
20. IV. 15 % del producto según el Ejemplo 11,
15 % del componente A₂,
15 % de la mezcla que se ha descrito en el Ejemplo 16,
20 % de alcohol bencílico,
3 % de solución al 30 % de hidróxido sódico y
32 % de agua.

Ejemplo 24

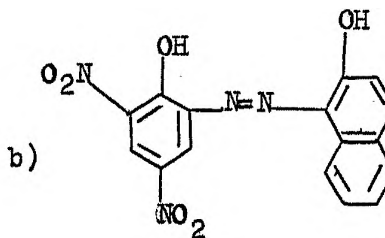
Se humectan en 1000 litros de agua a 50°
C 100 kg de lana peinada en presentación bump. Se
procede luego a la adición de

5. 1500 g de ácido acético al 80 % y
1500 g de la preparación siguiente de agente
auxiliar:
- 5 % de producto según el Ejemplo 11,
5 % del componente A₂,
- 10: 5 % de una mezcla del componente B₁ y la
sal dietanolamínica del éter trigli-
cólico sulfatado de alcohol laurílico
en la proporción ponderal de 1:1,
16,5 % del componente C₂ (n + m = 8),
15. 1,5 % de solución al 30 % de hidróxido
sódico y
67 % de agua.

- Después de distribuir uniformemente los
aditivos en el baño, se añaden todavía 750 g de un
20. complejo mixto 1:2-crómico obtenido por adición de
una mezcla de los colorantes de las fórmulas a) a d)

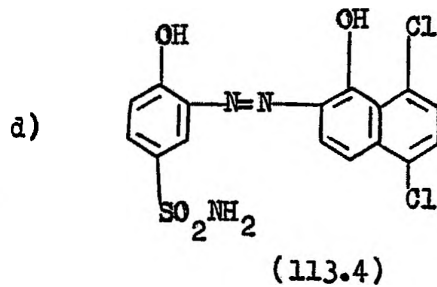
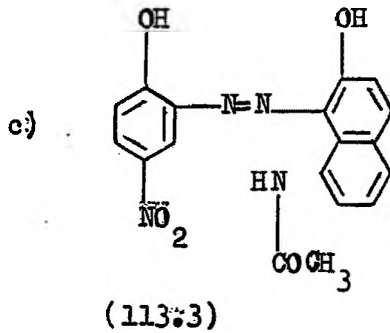


(113.1)

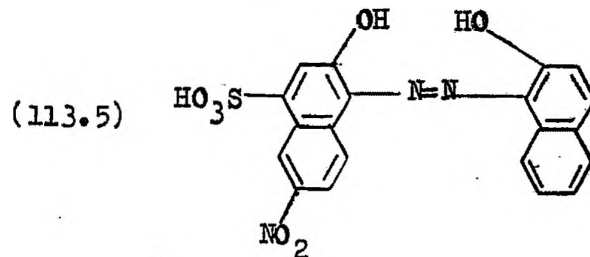


(113.2)

25.



5. al complejo 1:1-crómico del colorante de la fórmula



10.

y 200 g del complejo mixto 1:2-crómico con una molé-
cual de colorante de cada una de las fórmulas (109.1)
y (109.2).

15.

Sin cambiar la dirección del baño se
calienta el baño en 30 minutos hasta ebullición y
se hierve durante 45 minutos. A continuación se le
enfria y se enjuaga.

20.

Resulta una tintura con muy buena igual-
dad de la fibra. Es notable la bonísima extracción
del baño tintóreo. En virtud de ello es posible usar
éste otra vez para nuevas tinciones y contribuir así
a la reducción del volumen de aguas residuales teñidas.

La reproducibilidad de los matices es
muy buena.

Las tinturas pueden mejorarse todavía si en lugar de 16,5 % del componente C₂ se incluyen 8,25 % del componente C₂ y 8,25 % del componente D₂.

5. En lugar de la preparación de agente auxiliar aquí empleada pueden utilizarse también con igual buen resultado preparaciones con los componentes siguientes:

- Componente 1): los productos preparados según los Ejemplos 1 a 12
10. Componente 2): A₁ y A₃ hasta A₁₈
- Componente 3): B₂ a B₆
15. Componente 4): 2-etilbutanol, trimetilhexanol, neopentilglicol, alcohol bencílico, alcohol furfúrico, éster etílico de ácido benzoico, éster metílico de ácido salicílico, éster metílico o etílico de ácido láctico, carbonato de propileno, dietilamida de ácido acético, N,N-bis-(β-hidroxietil)-1,3-dicloroanilida, N-fenilurea, N,N-di-etiltiurea, ftalato de dioctilo, fosfato de tricresilo, fosfato de tributilo
20. Componente 5): C₁ y C₃ hasta C₇
25. Componente 6): D₁.

Ejemplo 25


5. Se hierven con 70 g de agua caliente 4 g del complejo mixto 1:2-crómico, rojopardo, con una molécula de colorante de cada una de las fórmulas (107.1) y (107.2) y después del enfriamiento se mezcla con 4 g de la preparación de agente auxiliar empleada en el Ejemplo 24. Se seca luego esta mezcla por evaporación, convirtiéndola en un polvo.

10. Tan pronto como se añade al baño tintóreo este polvo colorante, se obtienen tinturas de la misma bondad e igualdad que cuando el colorante y la preparación de agente auxiliar se añaden primeramente juntos al baño tintóreo.

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

20. 1. Procedimiento para la preparación de poliaductos de óxido de propileno, o sus sales, provistos de grupos carboxílicos, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí:

25. a) un producto de adición de óxido de propileno a un alcohol alifático, trivalente a lo menos, con 3 a 10 átomos de carbono,
- b) un ácido dicarboxílico alifático o su anhídrido con 2 a 10 átomos de carbono, o un éster mono- o dialquílico inferior de este ácido dicarboxílico;
- c) un diol alifático de peso molecular medio
- 

2000 a lo sumo,

- d) un ácido graso con 8 a 22 átomos de carbono y
- e) un ácido dicarboxílico aromático, o su anhídrido, con 8 a 12 átomos de carbono

5. y eventualmente convertirse en una sal el producto portador de grupos carboxílicos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que preferentemente el componente e) se verifica en la etapa final.


10. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en una forma de realización preferente la preparación se conduce haciendo reaccionar

- 15.
- | | |
|-------------|--------------------|
| 1 mol | del componente a) |
| 2 a 4 moles | del componente b) |
| 2 a 4 moles | del componente c) |
| 1 a 2 moles | del componente d) |
| 2 a 4 moles | del componente e). |

20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por seleccionarse como componente a) un producto de adición de óxido de propileno a un alcohol trivalente hasta hexavalente con 3 a 6 átomos de carbono, más especialmente glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita o sorbita, y particularmente se prefiere un producto de adición de 4 a 8 moles de óxido de propileno a 1 mol de pentaeritrita.

25.

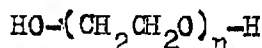
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones



ciones 1 a 4, caracterizado por seleccionarse para su realización como componente b) un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 10 átomos de carbono preferentemente con 4 a 10 átomos de carbono o su anhídrido, en especial el anhídrido maleico.

5.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por seleccionarse para su realización como componente c) un diol de la fórmula



en la que

10.

n significa 1 a 40, preferentemente el etilenglicol, el dietilenglicol o un polietilenglicol de peso molecular medio 150 a 1500 y, en especial 200 a 300.

15.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por seleccionarse para su realización como componente d) el ácido oleico, el palmítico, el esteárico o, en particular, el ácido de grasa de coco.

20.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por preferirse como componente e) el anhídrido ftálico.

25.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en una forma preferente de su realización, se obtienen dichos poliaductos a partir de 1 molde del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita con 4 a 8 moles de óxido de propi-

leno, más

- 5. 3 moles de anhídrido maleico, glutárico o succínico,
- 3 moles de dietilenglicol, o bien 3 moles de polietilenglicol de peso molecular medio 200
- 1 mol de ácido de grasa de coco, o de ácido esteárico,
- 3 moles de anhídrido ftálico.

10. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en otra forma especial de su realización, se obtienen dichos poliaductos a partir de 1 mol del producto de condensación de 1 mol de pentaeritrita con 4 a 8 moles de óxido de propileno,

15. mas
- 3 moles de anhídrido maleico,
 - 1 mol de ácido oleico o palmítico,
 - 3 moles de dietilenglicol y
 - 3 moles de anhídrido ftálico.

20. 11. Procedimiento para la preparación de poliaductos de óxido de propileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 65 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 de Enero de 1978
p.a.

p.p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO