



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 114**

51 Int. Cl.:

D06P 1/52 (2006.01)

D06P 1/60 (2006.01)

D06P 1/08 (2006.01)

D06P 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03785689 .5**

96 Fecha de presentación : **28.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1570123**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54

Título: **Copolimerizados injertos como sustancias auxiliares para la tinción de textiles y la impresión de textiles.**

30

Prioridad: **03.12.2002 DE 102 56 618**
20.12.2002 DE 102 61 190
12.05.2003 DE 103 21 396

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2009

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Baum, Pia;**
Külzer, Nicola, Ulrike;
Funke, Frank;
Bastian, Andreas;
Ringelsbacher, Markus;
Heissler, Heinz;
Reuther, Gerhard;
Konrad, Rouven;
Carnahan, James, David;
Siemensmeyer, Karl;
Potthoff-Karl, Birgit;
Schneider, Tanja y
Müller, Johann

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 327 114 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolimerizados injertos como sustancias auxiliares para la tinción de textiles y la impresión de textiles.

5 La presente invención se refiere a agentes decolorantes y agentes niveladores que contienen por lo menos un copolimerizado injerto, construido de una base injerta polimérica A, la cual no contiene unidades monoetilénicamente insaturadas, y cadenas laterales poliméricas B, construidas de copolímeros de por lo menos dos monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, donde B1 y B2 contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno, y de manera opcional otros comonómeros B3, donde la fracción de cadenas laterales B es mayor a 35% en peso. Además, la presente invención se refiere a un método para la limpieza ulterior de textiles coloreados o estampados.

15 En el teñido moderno de textiles se emplean comúnmente, aparte de los agentes colorantes también sustancias auxiliares para el teñido. Son por ejemplo efectos deseados de las sustancias auxiliares para el teñido la eliminación de colores desfavorables. Otras sustancias auxiliares para el teñido de textiles cuidan entre otros de un coloreado particularmente bueno y homogéneo y/o un buen consumo del colorante.

20 Los expertos conocen como ejemplos particulares de sustancias auxiliares para el teñido de textiles a los agentes niveladores. Otros ejemplos particulares de sustancias auxiliares para el teñido de textiles son conocidos por los expertos como agentes decolorantes. Otros ejemplos particulares de sustancias auxiliares para el teñido de textiles son conocidos por los expertos como agentes de lavado postratamiento.

25 Frecuentemente, los textiles - por ejemplo los textiles naturales y sintéticos - no son absolutamente homogéneos en su composición, sino que sobre la longitud de los hilos poseen diferentes composición o espesor. Esto tiene como consecuencia, que el textil después del coloreado exhibe sitios de coloreado fuerte y débil, lo cual general es indeseado. Para lograr un coloreado homogéneo se emplean por ejemplo agentes niveladores. Por tales, se entienden los agentes que provocan un coloreado distribuido homogéneamente sobre la superficie del textil que va a ser coloreado y especialmente sobre la longitud del hilo. A partir del estado de la técnica, se conocen como agentes niveladores sulfonatos de aceite, sulfonatos de alcoholes grasos, productos de condensación de ácidos grasos, alquil y alquilarilpoliglicoléteres.

30 Además, los agentes niveladores influyen en el comportamiento del colorante en el coloreado, en particular el comportamiento de encolado. Los colorantes muy afines a las fibras deben ser retenidos por más tiempo en el licor y migrar más fácilmente sobre la fibra. Es deseable que el agente nivelador conduzca mediante ello a un teñido más homogéneo ("nivelado").

35 Hasta ahora se conocían agentes niveladores a base de polivinilpirrolidona, ver Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (5ª edición) volumen A26, página 291, columna izquierda. Otros agentes niveladores comunes en el mercado son los condensados de ácido adípico y aminas como por ejemplo $H_2N-CH_2CH_2-NH-(CH_2)_3-NH_2$ o $H_2N-CH_2CH_2-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2CH_2-NH_2$. Sin embargo, las propiedades de aplicación técnica de tales agentes niveladores corrientes, por ejemplo como agentes niveladores para la igualación de colorantes de tina, directos, reactivos o al azufre, admiten todavía mejoras.

45 En general, se entienden por agentes decolorantes a los agentes que son adecuados para la eliminación de por ejemplo colorantes, estampados e impregnaciones mediante el desprendimiento ulterior, transformación o descomposición de un colorante. Un campo de empleo particularmente importante para los agentes decolorantes es la reparación de errores de tinción. En ello, se aclara el color equivocado con lo cual el error de tinción puede ser sobrecoloreado.

50 Los agentes decolorantes también son conocidos como componentes de pastas de impresión por descarga. Estos se emplean para la eliminación de determinados colores en la impresión por descarga. En la impresión por descarga se imprime un color, por regla general, en todas las direcciones. Después de ello es sobreimpreso con un color subsiguiente. El color subsiguiente es entonces eliminado nuevamente en algunos sitios con la ayuda de una pasta de impresión por descarga.

55 Sin embargo, los agentes son conocidos hasta ahora admiten todavía mejoras en sus propiedades de aplicación técnica.

60 Para el cierre del proceso de coloreado y antes de la comercialización, los textiles coloreados son limpiados nuevamente de la forma común con la ayuda de colorantes reactivos, colorantes directos o colorantes a la cuba, para eliminar el colorante no fijo que permanece sobre la fibra con objeto de alcanzar un nivel suficiente de autenticidad. Para ello, comúnmente se emplea por lo menos un baño de lavado y varios baños de limpieza y neutralización. El resultado de la limpieza posterior es en ello influenciado por las sustancias químicas presentes en el baño de coloreado, en particular la carga de sal. Para la limpieza posterior, en el baño de lavado se emplea un compuesto que dispersa el colorante o los productos de descomposición del colorante y que en general es descrito como agente lavado postratamiento. Los agentes de lavado postratamiento conocidos muestran desventajas, en las que muchos agentes de lavado postratamiento conocidos determinan un efecto insuficiente en particular en presencia de sales como por ejemplo sal de Glauber y/o cloruro de sodio en el baño de lavado. Además los agentes de lavado postratamiento conocidos tienen que ser empleados a temperaturas elevadas, es decir a 98°C. También, el efecto de los ácidos poliacrílicos y polivinilpirrolidonas empleados como agentes de lavado postratamiento puede ser todavía mejorado.

ES 2 327 114 T3

También para el cierre del proceso de impresión de textiles y antes de la comercialización, los textiles impresos son limpiados nuevamente con la ayuda de colorantes reactivos, colorantes directos o colorantes a la cuba, para eliminar el colorante no fijo que permanece sobre la fibra, con objeto de alcanzar un suficiente nivel de originalidad. Para ello, se emplean comúnmente por lo menos un baño de lavado y varios baños de limpieza y neutralización. En ello, el resultado de la limpieza posterior es influenciado por las sustancias químicas empleadas en la impresión del textil, en particular la carga de sal. Para la limpieza posterior en el baño de lavado se emplea un compuesto, el cual dispersa el colorante o los productos de descomposición del colorante y el cual es descrito en general como agente de lavado postratamiento. Los agentes de lavado postratamiento conocidos muestran desventajas, en las que muchos agentes de lavado postratamiento conocidos determinan un efecto insuficiente en particular en presencia de sales como por ejemplo sal de Glauber y/o cloruro de sodio en el baño de lavado. Además los agentes de lavado postratamiento conocidos tienen que ser empleados a temperaturas elevadas, es decir a 98°C. También, el efecto de los ácidos poliacrílicos y polivinilpirrolidonas empleados como agentes de lavado postratamiento puede ser todavía mejorado.

Existió también el objetivo de poner a disposición un método mejorado para la limpieza posterior de textiles impresos con colorantes reactivos, colorantes directos o colorantes a la cuba, los cuales son descritos en lo que sigue como textiles estampados. Además, existió el objetivo de poner a disposición agentes de lavado postratamiento con efecto mejorado durante la limpieza posterior de textiles estampados, los cuales actúan especialmente en baños de lavado a concentraciones elevadas de sal.

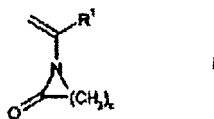
En consecuencia, se encontraron los agentes decolorantes y niveladores definidos al comienzo así como el método definido al comienzo.

En el marco de la presente invención se entiende por textil o textiles a las fibras de textiles, los textiles semiterminados o fabricados listos y por tanto mercancías producidas listas, las cuales aparte de los textiles para la industria de vestimenta, abarcan también por ejemplo alfombras y otros textiles de hogar así como productos textiles que sirven a propósitos técnicos. A ellos también pertenecen productos no formados como por ejemplo copos, productos que tienen forma de línea como bramantes, hilos, estambres, telas de lino, cordones, sogas, y los torcidos así como productos moldeados como por ejemplo fieltros, tejidos, vellones y algodón en rama. Los textiles pueden ser de origen natural, por ejemplo algodón, lana o lino, o sintéticos como por ejemplo poliamida.

De acuerdo con la presente invención, los copolimerizados empleados para el coloreado de textiles y en la impresión de textiles en las sustancias auxiliares acordes con la invención, descritos en lo que sigue también como copolimerizados empleados de acuerdo con la invención, se caracterizan porque ellos contienen copolimerizados por lo menos 2 monómeros B1 y B2 monoetilénicamente insaturados, los cuales en cada caso contienen por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno.

En los copolímeros empleados de acuerdo con la invención, puede tratarse de copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque o polimerizados injertos.

En una forma de operar de la presente invención, los copolimerizados empleados acorde con la invención contienen copolimerizado como monómero B1 preferiblemente por lo menos una amida cíclica de la fórmula general I



donde en la fórmula I las variables tiene el siguiente significado:

x es un número entero en el rango de 1 a 6

R1 es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo.

Individualmente, como monómero copolimerizado B1 se mencionan por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinil- δ -valerolactama y N-vinil- ϵ -caprolactama, donde se prefiere N-vinilpirrolidona.

En una forma preferida de operar de la presente invención, los copolimerizados empleados de acuerdo con la invención contienen copolimerizado por lo menos un monómero B2, el cual contiene un heterociclo que contiene nitrógeno, elegido de entre el grupo de los pirroles, pirrolidinas, piridinas, quinolinas, isoquinolinas, purinas, pirazoles, imidazoles, triazoles, tetrazoles, indolizinas, piridazinas, pirimidinas, pirazinas, indoles, isoindoles, oxazoles, oxazolidonas, oxazolinas, morfolinas, piperazinas, piperidinas, isoxazoles, tiazoles, isotiazoles, indoxilos, isatinas, dioxindoles e hidantoinas y sus derivados, como por ejemplo el ácido barbitúrico y uracilo y sus derivados.

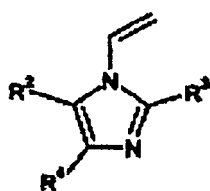
En ello, son heterociclos preferidos imidazoles, piridinas y N-óxido de piridina, donde se prefieren particularmente los imidazoles.

ES 2 327 114 T3

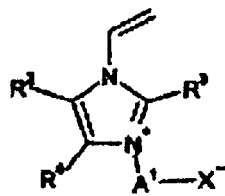
Son ejemplos de comonómeros B2 particularmente adecuados N-vinilimidazoles, alquilvinilimidazoles, en particular metilvinilimidazoles como 1-vinil-2-metilimidazol, N-óxido de 3-vinilimidazol, 2- y 4-vinilpiridinas, N-óxidos de 2- y 4-vinilpiridina así como derivados betaínicos y productos de la transformación cuaternaria de estos monómeros.

5 Son comonómeros B2 copolimerizados muy particularmente preferidos N-vinilimidazoles de la fórmula general IIa, N-vinilimidazoles betaínicos de la fórmula general IIb, 2- y 4-vinilpiridinas de la fórmula general IIc y I d así como 2- y 4-vinilpiridinas betaínicas de la fórmula general IIe y II f

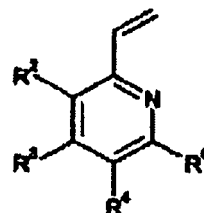
10



II a



II b

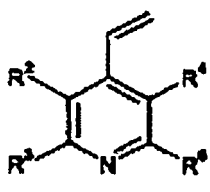


II c

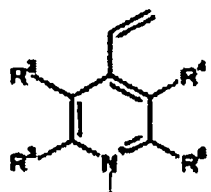
15

20

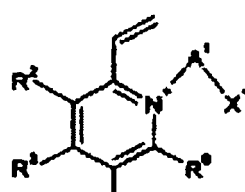
25



II d



II e



II f

30

35

en las cuales las variables que en el siguiente significado:

40

R^2, R^3, R^4, R^6 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_4 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert.-butilo; o fenilo, preferiblemente hidrógeno;

45

A^1 alquileo C_1-C_{20} , por ejemplo $-CHr$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, preferiblemente alquileo C_1-C_3 ; en particular $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$ o $-(CH_2)_3-$.

50

X^- $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-COO^-$, $-OPO(OH)O^-$, $-OPO(OR^5)O^-$ o $-PO(OH)O^-$;

R^5 alquilo C_1-C_{24} , como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetil-propilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo; particularmente preferido alquilo C_1-C_4 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo.

55

Son ejemplos de monómeros B2 betaínicos copolimerizados particularmente preferidos los monómeros de las fórmulas IIb, IIe y II f, en los cuales las agrupaciones A^1-X^- representan $-CH_2-COO^-$, $-(CH_2)_2-SO_3^-$ o $-(CH_2)_3-SO_3^-$ y las variables restantes representan en cada caso hidrógeno.

Como monómeros B2 copolimerizados son también adecuados los vinilimidazoles y vinilpiridinas, los cuales fueron transformados en forma cuaternaria antes o después de la polimerización.

60

Puede hacerse la transformación a la forma cuaternaria en particular con agentes alquilantes como halogenuros de alquilo, los cuales exhiben por regla general 1 a 24 átomos de carbono, o sulfatos de dialquilo, los cuales en general contienen radicales alquilo con 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de agentes alquilantes adecuados de este grupo son cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de hexilo, cloruro de dodecilo y cloruro de laurilo así como sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo. Otros agentes alquilantes adecuados son por ejemplo: halogenuro de bencilo, en particular cloruro de bencilo y bromuro de bencilo; ácido cloroacético; metiléster de ácido fluorosulfúrico, diazometano; compuestos de oxonio, como tetrafluoroborato de trimetiloxonio; óxidos de alquileo, como óxido de etileno, óxido de propileno y glicidol, los cuales son usados en presencia de ácidos; epiclorhidrina catiónica. Son agentes preferidos que producen la forma cuaternaria, cloruro de metilo, sulfato de di metilo y sulfato de dietilo.

65

ES 2 327 114 T3

Son ejemplos de monómeros B2 en forma cuaternaria copolimerizados particularmente adecuados metosulfato y metocloruro de 1-metil-3-vinilimidazolio.

La relación en peso de los monómeros B1 y B2 copolimerizados es por regla general de 99:1 a 1:99, preferiblemente 90:10 a 30:70, particularmente preferido 90:10 a 50:50, muy particularmente preferido 80:20 a 50:50 y en particular 80:20 a 60:40.

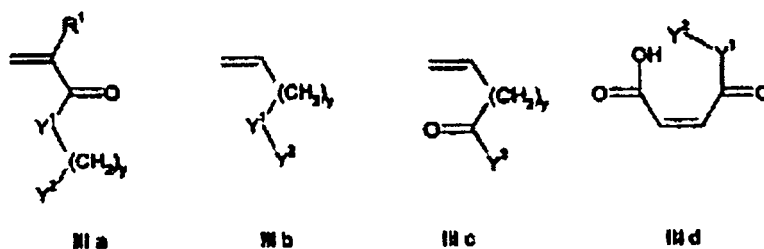
Los copolimerizados empleados de acuerdo con la invención pueden contener copolimerizados uno o varios monómeros B3 adicionales, por ejemplo monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen grupos carboxilo, por ejemplo ácidos mono o dicarboxílicos C₂-C₁₀ insaturados y sus derivados como sales, ésteres, amidas y anhídridos. Por ejemplo se mencionan:

ácidos y sus sales como por ejemplo ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico y las respectivas sales alcalinas o de amonio;

anhídridos como por ejemplo anhídrido maleico;

ésteres como por ejemplo metilester del ácido metacrílico, etilester del ácido metacrílico, n-butiléster del ácido metacrílico, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de di-n-butilo,

Otros ejemplos de B3 son acetato de vinilo y propionato de vinilo así como compuestos insaturados etilénicos de las fórmulas generales IIIa a IIId,



donde las fórmulas están definidas como sigue:

R¹ es como se definió arriba,

Y¹ es elegido de entre oxígeno o NH,

y es un número entero elegido de entre 1 o 0,

Y² [A²-O]_s-[A³-O]_u-[A⁴-O]_v-R⁸

A² a A⁴ son iguales o diferentes que independientemente uno de otro -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-, -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;

R⁸ es hidrógeno, aminoalquilo-C₁-C₆, donde se trata de un grupo amino primario, secundario o terciario, puede ser por ejemplo -CH₂-NH₂, -(CH₂)₂-NH₂, -CH₂-CH(CH₃)-NH₂, -CH₂-NHCH₃, -CH₂-N(CH₃)₂, -N(CH₃)₂, -NHCH₃, -N(C₂H₅)₂; alquilo C₁-C₂₄; R⁹-CO-, R⁹-NH-CO-;

R⁹ alquilo C₁-C₂₄;

R¹⁰ hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, R⁹-CO-;

s números enteros en el rango de 0 a 500;

u números iguales o diferentes y enteros en el rango de en cada caso 1 a 5000;

v números iguales o diferentes y enteros en el rango de en cada caso 0 a 5000;

w números iguales o diferentes y enteros en el rango de en cada caso 0 a 5000.

ES 2 327 114 T3

Los radicales alquilo C_1-C_{24} en la fórmula IIIa a IIId pueden ser radicales alquilo ramificados o no ramificados C_1-C_{24} , donde se prefieren los radicales alquilo C_1-C_{12} y particularmente C_1-C_6 . Como ejemplos se mencionan metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metil-propilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetil-propilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metil-pentilo, 2-metil-pentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-di-metilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-tri-metilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-etilhexilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo y n-icosilo.

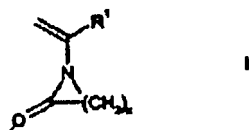
El método acorde con la invención se caracteriza porque como copolímero se emplea en el método acorde con la invención uno o varios polimerizados injertos.

Los copolimerizados injertos empleados preferiblemente son aquellos que, aparte de los monómeros B1 y B2, también contienen copolimerizados los comonómeros B3, los cuales corresponden a las fórmulas IIIa a IIIId.

En el método acorde con la invención se emplean polimerizados injertos que están contruidos de una base injerta polimérica A, la cual no exhibe ninguna unida monoetilénicamente insaturada, y

cadena polimérica laterales B, formadas de copolímeros de por lo menos dos monómeros insaturados B1 y B2, los cuales contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno, y opcionalmente otros comonómeros B3.

Los polimerizados injertos empleados en la forma de operar descrita en lo que sigue del método acorde con la invención, los cuales pueden estar contruidos en forma de peine, pueden estar caracterizados por su relación entre las cadenas laterales B y la base polimérica injerta A. La proporción de cadenas laterales B de los polimerizados injertos tiene que ser mayor a 35% en peso, referido al polimerizados injerto total. Preferiblemente la fracción es 55 a 95% en peso, particularmente preferido 70 a 90% en peso. Las cadenas laterales B del polimerizados injerto contienen copolimerizado como monómero B1 preferiblemente por lo menos una amida cíclica de la fórmula general I,



donde en la fórmula I las variables son como se definió arriba.

En lo individual, se mencionan como monómero copolimerizado B1 por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinil- δ -valerolactama y N-vinil- ϵ -caprolactama, donde se prefiere N-vinilpirrolidona.

En una forma de operar de la presente invención, las cadenas laterales B contienen copolimerizado preferiblemente por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado B2, el cual contiene un heterociclo que contiene nitrógeno, elegido de entre el grupo de pirroles, pirrolidinas, piridinas, quinolinas, isoquinolinas, purinas, pirazoles, imidazoles, triazoles, tetrazoles, indolizinas, piridazinas, pirimidinas, pirazinas, indoles, isoindoles, oxazoles, oxazolidone, oxazolidinas, morfolin, piperazinas, piperidinas, isoxazoles, tiazoles, isotiazoles, indoxile, isatinas, dioxindoles e hidantoinas y sus derivados como por ejemplo ácido barbitúrico y uracilo y sus derivados.

Los heterociclos preferidos son en ello los imidazoles, piridinas y N-óxido de piridina, donde se prefieren particularmente los imidazoles.

Son ejemplos de comonómeros particularmente adecuados B2, N-vinilimidazoles, alquilvinilimidazoles, en particular metilvinilimidazoles como 1-vinil-2-metilimidazol, N-óxido de 3-vinilimidazol, 2- y 4-vinilpiridinas, N-óxido de 2- y 4-vinilpiridina así como derivados betaínicos Derivados y productos de la transformación cuaternaria de estos monómeros.

Son comonómeros B2 copolimerizados muy particularmente preferidos, N-vinilimidazoles de la fórmula general IIa, N-vinilimidazoles betaínicos de la fórmula general IIb, 2- y 4-vinil-piridinas de la fórmula general IIc y IIId así como 2- y 4-vinilpiridinas betaínicas de las fórmulas generales IIe y IIIf.

Son ejemplos de monómeros B2 betaínicos copolimerizados muy particularmente preferidos, los monómeros de las fórmulas IIb, IIe y IIIf, en los cuales las agrupaciones $A^1 - X^-$ representan $-CH_2-COO^-$, $-(CH_2)_2-SO_3^-$ o $-(CH_2)_3-SO_3^-$ y las variables restantes representan en cada caso hidrógeno. Como monómeros copolimerizados B2 son adecuados también los vinilimidazoles y vinilpiridinas, los cuales antes o después de la polimerización fueron convertidos en la forma cuaternaria.

La conversión en la forma cuaternaria puede ser hecha en particular como se describió arriba.

ES 2 327 114 T3

Son ejemplos de monómeros B2 copolimerizados particularmente adecuados convertidos a la forma cuaternaria, metosulfato y metocloruro de 1-metil-3-vinilimidazolio.

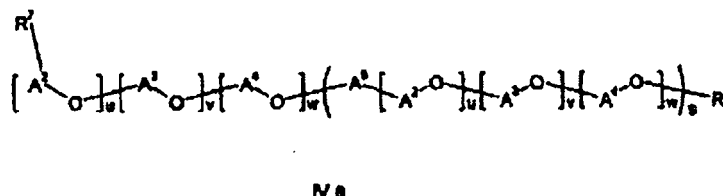
La relación en peso de los monómeros copolimerizados B1 y B2 asciende por regla general a 99:1 a 1:99, preferiblemente 90:10 a 30:70, particularmente preferido 90:10 a 50:50, muy particularmente preferido 80:20 a 50:50 y en particular 80:20 a 60:40.

Los polimerizados injertos empleados de acuerdo con la invención pueden contener copolimerizados uno o varios monómeros B3 adicionales en las cadenas laterales, por ejemplo monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen grupos carboxilo, por ejemplo ácidos mono o di carboxílicos C₂-C₁₀ insaturados y sus derivados como sales, ésteres, anhídridos y los que son como se definió arriba.

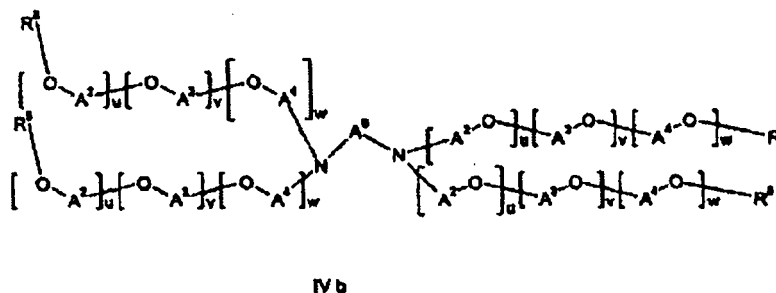
La base injerta polimérica A del polimerizado injerto empleado de acuerdo con invención, es preferiblemente un poliéter. El concepto "polímero" debe en ello también abarcar compuestos oligoméricos.

Las bases injertas poliméricas A particularmente preferidas tienen un peso molecular promedio Mn de por lo menos 300 g/mol.

Las bases injertas poliméricas A particularmente preferidas exhiben la fórmula general IVa



o IVb,



en las cuales las variables tienen el siguiente significado:

R⁷ Hidroxi, amino, alcoxi C₁-C₂₄ como por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec.-butoxi, tert.-butoxi, n-pentoxi, iso-pentoxi, n-hexoxi iso-hexoxi, R⁹ -COO⁻, R⁹ -NHCOO⁻, radicales polialcohol como por ejemplo glicerililo;

A² a A⁴ pueden ser iguales o diferentes y en cada caso -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-, -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;

R⁸ hidrógeno, aminoalquilo C₁-C₆, donde puede tratarse de grupos amino primarios, secundarios o terciarios, por ejemplo -CH₂-NH₂, -(CH₂)₂-NH₂, -CH₂-CH(CH₃)-NH₂, -CH₂-NHCH₃, -CH₂-N(CH₃)₂, -N(CH₃)₂, -NHCH₃, -N(C₂H₅)₂; alquilo C₁-C₂₄; R⁹-CO-, R⁹-NH-CO-;

A⁵ -CO-O-, -CO-B-CO-O-, -CO-NH-B-NH-CO-O-;

A⁶ alquilen C₁-C₂₀, cuya cadena carbonada puede estar interrumpida por 1 a 10 átomos de oxígeno como funciones éter;

B -(CH₂)₁-, arileno, por ejemplo para-fenileno, meta-fenileno, orto-fenileno, 1,8-naftileno, 2,7-naftileno, sustituido o no sustituido

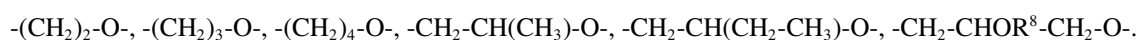
n 1 o 1 a 8 cuando R⁷ es un radical polialcohol;

t número entero en el rango de 1 a 12;

y las variables restantes son como se definió arriba.

ES 2 327 114 T3

En las bases injertas poliméricas A de la fórmula IVa se trata preferiblemente de poliéteres del grupo de los óxidos de polialquileno a base de óxido de etileno, óxido de propileno y óxidos de butileno, politetrahidrofurano así como poliglicerina. Dependiendo del tipo de elementos monoméricos constitutivos, resultan polimerizados con las siguientes unidades estructurales:



Son adecuados tanto los homopolimerizados como también los copolimerizados, donde en los copolimerizados puede tratarse de copolimerizados aleatorios o copolimerizados de bloque.

Los grupos hidroxilo primarios terminales del poliéter producidos a base de óxidos de alquileno o glicerina así como los grupos OH secundarios de poliglicerina, pueden estar libres o también pueden ser transformados en éter con alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, transformados en éster con ácidos carboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ o pueden reaccionar con isocianatos hasta propanol y butanol, alcoholes aromáticos primarios como fenol, isopropilfenol, tert.-butilfenol, octilfenol, nonilfenol y naftol, alcoholes alifáticos secundarios como isopropanol, alcoholes alifáticos terciarios como tert.-butanol y alcoholes polivalentes como por ejemplo dioles, como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol y butanodiol, y trioles como glicerina y trimetilolpropano. Sin embargo, los grupos hidroxilo pueden ser cambiados por grupos amino primarios mediante transformación reductora en aminas con mezclas de amoníaco-hidrógeno bajo presión o ser transformados en grupos aminopropileno mediante cianetilación con acrilonitrilo e hidrogenación. La transformación de los grupos hidroxilo terminales puede ocurrir en ello no solamente de manera ulterior por reacción con alcoholes o con lejías alcalinas, aminas e hidroxilaminas, sino que estos compuestos, como por ejemplo trifluoruro de boro, pueden también ser empleados como ácidos Lewis como iniciadores para comenzar la polimerización. Finalmente, los grupos terminales hidroxilo pueden ser transformados en éteres mediante reacción con agentes alquilantes, como sulfato de dimetilo.

Los radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ en la fórmula IVa y IVb pueden ser radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ ramificados o no ramificados, donde se prefieren radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ y radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. Como ejemplos se mencionan metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metil-propilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetil-propilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metil-pentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-tri-metilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-etilhexilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pen-tadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo y n-eicosilo.

El peso molecular promedio M_n del poliéter de la fórmula general IVa es de por lo menos 300 g/mol y es por regla general ≤ 100.000 g/mol. Preferiblemente es de 500 g/mol a 50.000 g/mol, particularmente preferido hasta 10.000/mol g y muy particularmente preferido hasta 2000 g/mol. La polidispersidad del poliéter de la fórmula general IVa es en la mayoría de los casos baja, por ejemplo en el rango de 1,1 a 1,8.

Se puede emplear como base polimérica injerta A, homo y copolimerizados de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de isobutileno, los cuales pueden ser lineales o ramificados. El concepto homopolimerizado abarca, en el marco de la presente invención, también los polimerizados que además de la unidad de óxido de alquileno polimerizada contienen también las moléculas reactivas que fueron empleadas para la iniciación de la polimerización de los éteres cíclicos o sea para el bloqueo de los grupos terminales del polimerizado.

Pueden producirse polimerizados ramificados, en los que por ejemplo se añaden sobre polialcoholes de bajo peso molecular (radicales R^7 en la fórmula IVa y IVb), como por ejemplo pentaeritritol, glicerina y azúcar o bien alcoholes de azúcar, como sacarosa, D-sorbitol y D-manitol, disacáridos, óxido de etileno y en caso de desearse óxido de propileno, y/u óxido de butileno o también poliglicerina.

En ello pueden formarse polimerizados en los cuales pueden estar enlazados por lo menos uno, preferiblemente uno a ocho, particularmente preferido uno a cinco de los grupos hidroxilo presentes en la molécula de polialcohol, en forma de un enlace éter con el radical de poliéter según la fórmula IVa ó bien IVb.

Pueden obtenerse polimerizados de cuatro brazos, en los cuales se adicione el óxido de etileno sobre diaminas, preferiblemente etilendiamina.

Pueden producirse otros polimerizados ramificados, en los cuales reacciona óxido de alquileno con aminas polivalentes, por ejemplo triaminas, o en particular polietileniminas. Para ello, las polietileniminas adecuadas tienen por regla general pesos moleculares promedio M_n de 300 a 20000 g, preferiblemente 500 a 10000 g y muy particularmente preferido 500 a 5000 g. La relación en peso de óxidos de alquileno a polietilenimina está comúnmente en el rango de 100:1 a 0,1:1, preferiblemente en el rango de 20:1 a 0,5:1.

También es posible emplear como base polimérica injerta A, poliésteres de óxidos de alquileno con ácidos dicarboxílicos alifáticos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, preferiblemente $\text{C}_1\text{-C}_6$ o ácidos dicarboxílicos aromáticos como por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico o ácido tereftálico, con pesos moleculares promedio M_n de 1500 a 25000 g/mol.

ES 2 327 114 T3

Además, es posible emplear como base polimérica injerta, en lugar de IVa y IVb, policarbonatos producidos mediante la adición de fosgeno, de óxidos polialquileno o también poliuretanos de óxidos de polialquileno y diisocianatos alifáticos C₁-C₆, preferiblemente C₁-C₆ o diisocianatos aromáticos, como por ejemplo hexametildiisocianato o fenilendiisocianato.

5

Estos poliésteres, policarbonatos o poliuretanos pueden contener hasta 500, preferiblemente hasta 100 unidades de óxido de polialquileno, donde las unidades de óxido de polialquileno pueden estar compuestas tanto de homopolimerizados como también de copolimerizados de diferentes óxidos de alquileno.

10

Como base polimérica injerta A para el método acorde con la invención, se emplean de modo particularmente preferido los homo y copolimerizados de óxido de etileno y/u óxido de propileno, los cuales pueden tener bloqueados uno o ambos grupos terminales.

15

Un efecto del óxido de polipropileno y óxidos copoliméricos de alquileno con una alta proporción de óxido de propileno radica en que la producción del injerto ocurre fácilmente.

20

Un efecto de óxido de polietileno y óxidos copoliméricos de polialquileno con alta proporción de óxido de etileno es que en la producción de injerto e igual densidad de injerto como en óxido de propileno, la relación en peso de las cadenas laterales a base polimérica injerta es mayor.

25

Los valores K del polimerizado injerto son comúnmente de 10 a 150, preferiblemente 10 a 80 y particularmente preferido 15 a 60 (determinados según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, vol. 13, páginas 58 a 64 y 71 a 74 (1932) en agua o bien en solución acuosa de cloruro de sodio al 3% en peso a 25°C y concentraciones del polímero que dependiendo del rango de valor K están en 0,1% en peso a 5% en peso). El valor K deseado en cada caso puede ser ajustado mediante la mezcla de los insumos. A 100% de grado teórico de injerto el peso molecular del producto es dado por el peso molecular de la base injerta y la fracción del comonomero, el cual reacciona como cadena lateral. Cuanto más moléculas se empleen como base injerta, se tienen tanto más moléculas finales y al contrario. Se ajusta a la densidad de cadenas laterales mediante la cantidad de iniciador y las condiciones de reacción.

30

En un método adicional para la producción del polimerizado injerto empleado acorde con la invención, se polimerizan por radicales los monómeros B1 y B2 y, dado el caso, otros comonomeros B3 en presencia de la base injerta polimérica A.

35

Puede conducirse la polimerización por ejemplo en el sentido de una polimerización en disolución, polimerización de sustancia pura, polimerización en emulsión, polimerización reversa en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización reversa en suspensión o polimerización por precipitación. Preferiblemente, se prefieren la polimerización en sustancia pura y sobre todo la polimerización en solución, la cual es ejecutada en particular en presencia de agua.

40

En la polimerización en sustancia pura puede procederse de modo que los monómeros B1 y B2 se disuelven en la base polimérica injerta A, se calienta la mezcla a la temperatura de polimerización y se polimeriza después de la adición de un iniciador de radicales. También puede ejecutarse la polimerización de manera semicontinua, en la que primero que todo se coloca una parte, por ejemplo 10% en peso, de la mezcla de base injerta polimérica A, monómeros B1 y B2 e iniciador de radicales y se calienta a temperatura de polimerización y después de arrancar la polimerización se añade, según el progreso de la polimerización, el resto de la mezcla que se va a polimerizar. Sin embargo, se pueden colocar también la base polimérica injerta A en un reactor y calentar a temperatura de polimerización y agregar monómero B1 y B2 (separados o como mezcla) y el iniciador de radicales bien sea de una vez, por porciones o preferiblemente de manera continua, y polimerizar.

45

50

La polimerización injerta descrita arriba puede ser ejecutada en uno o varios disolventes. Son por ejemplo disolventes orgánicos adecuados los alcoholes alifáticos y cicloalifáticos monovalentes, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, tert.-butanol, n-hexanol y ciclohexanol, alcoholes polivalentes como por ejemplo glicoles, como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, y glicerina, alquiléteres de alcoholes polivalentes como por ejemplo metil y etiléter de los mencionados alcoholes divalentes, así como eteralcoholes, como dietilenglicol y trietilenglicol, así como éteres cíclicos, como dioxano.

55

Preferiblemente, la polimerización injerta se lleva a cabo en agua como solvente. Con esto, A, B1 y B2 y dado el caso otro comonomero B3 son más o menos bien disueltos dependiendo de la cantidad empleada de agua. El agua puede ser añadida -parcial o totalmente - también en el curso de la polimerización. Evidentemente, pueden usarse también mezclas de agua y los disolventes orgánicos arriba mencionados.

60

Comúnmente, se emplean 5 a 250% en peso, preferiblemente 10 a 150% en peso, de solvente orgánico, agua o mezcla de agua y solvente orgánico, referido al polimerizado injerto.

65

En la polimerización en agua están presentes por regla general 10 a 70% en peso, preferiblemente 20 a 50% en peso de soluciones o bien dispersiones del polimerizado injerto acorde con la invención, las cuales pueden ser transformadas con ayuda de diferentes métodos de secado como por ejemplo secado por la atomización, secado por la atomización fluidizado, secado por rodillos o liofilización. Mediante la fabricación en agua puede producirse entonces fácilmente en el momento deseado nuevamente una solución o dispersión acuosa.

ES 2 327 114 T3

Como iniciadores de radicales son adecuados sobre todo los peroxocompuestos, azocompuestos, sistemas iniciadores redox y compuestos reductores. Obviamente, también pueden emplearse mezclas de iniciadores de radicales.

5 Son ejemplos de iniciadores de radicales adecuados individualmente: peroxodisulfatos de metales alcalinos, como por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, como diacetilperóxido, di-tert.-butilperóxido, diamilperóxido, dioctanoilperóxido, didecanoilperóxido, dilauroilperóxido, dibenzoilperóxido, bis-(o-toloil)peróxido, succinilperóxido, peracetato de tert.-butilo, permaleinato de tert.-butilo, perisobutirato de tert.-butilo, perpivalato de tert.-butilo, peroctoato de tert.-butilo, perneodecanoato de tert.-butilo, perbenzoato de tert.-butilo, tert.-butilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, cumolhidroperóxido, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato y peroxidicarbamato de diisopropilo; azobisisobutironitrilo, diclorhidrato de azobis(2-amidopropano) y 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo); sulfito de sodio, bisulfito de sodio, formaldehidosulfoxilato de sodio e hidracina y combinaciones de los compuestos anteriormente mencionados con peróxido de hidrógeno; ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/Na₂S₂O_B, tert.-butilhidroperóxido/disulfito de sodio y tert.-butilhidroperóxido/hidroximetanosulfinato de sodio.

15 Son iniciadores de radicales preferidos por ejemplo perpivalato de tert.-butilo, peroctoato de tert.-butilo, perneodecanoato de tert.-butilo, peróxido de tert.-butilo, tert.-butilhidroperóxido, diclorhidrato de azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(2-metilbutironitril), peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio cuyas sales de metales redox, por ejemplo sales de hierro, pueden ser añadidos en pequeñas cantidades.

20 Se emplean comúnmente, referido a los monómeros B1 y B2, 0,01 a 10% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso de iniciador de radicales.

25 En caso de desearse, pueden también emplearse reguladores de polimerización. Son compuestos adecuados los conocidos por los expertos, como por ejemplo los compuestos de azufre como mercaptoetanol,

30 2-etilhexiltioglicolato, ácido tiocólico y dodecilmercaptano, y también otros tipos de reguladores como por ejemplo bisulfito e hipofosfito. Cuando se emplean reguladores de polimerización, su cantidad de uso es por regla general 0,1 a 15% en peso preferiblemente 0,1 a 5% en peso y particularmente preferido 0,1 a 2,5% en peso, referido a los monómeros B1 y B2.

La temperatura de polimerización está por regla general en 30 a 200°C, preferiblemente en 50 a 150°C y particularmente preferido en 75 a 110°C.

35 Comúnmente se ejecuta la polimerización bajo presión atmosférica, sin embargo puede transcurrir bajo presión reducida o incrementada, por ejemplo a 0,5 o 5 bar.

40 De acuerdo con la invención, se emplea el polimerizado injerto arriba descrito por ejemplo como agente decolorante. De acuerdo con la invención, el polimerizado injerto descrito arriba puede emplearse como agente nivelador.

45 En otra forma de operar de la presente invención para la tinción de textiles y el estampado de textiles se emplea como sustancia auxiliar de acuerdo con la invención por lo menos un polimerizado injerto, el cual exhibe un copolímero con base injerta que contiene monómeros B1 y B2 copolimerizados y de modo opcional de otro comonomero B3, donde los monómeros B1, B2 y B3 son como se definió arriba.

Otro objetivo de la presente invención son sustancias auxiliares para la tinción de textiles y el estampado de textiles, por ejemplo agentes decolorantes y agente niveladores que contienen los polimerizados injertos arriba descritos.

50 De acuerdo con la invención, sustancias auxiliares para la tinción de textiles y el estampado de textiles, por ejemplo agentes decolorantes, agentes niveladores y agentes de lavado postratamiento, contienen por lo menos un polimerizado injerto cual está construido de una base polimérica injerta A, la cual no exhibe ninguna unidad monoetilénicamente insaturada, y cadenas laterales poliméricas formadas de copolímeros de por lo menos dos monómeros insaturados B1 y B2, los cuales contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno, y de modo opcional otros comonomeros B3, donde la fracción de las cadenas laterales B es superior a 35% en peso.

55 Las sustancias auxiliares preferidas de acuerdo con la invención para la tinción de textiles y el estampado de textiles contienen, adicionalmente a los copolimerizados arriba descritos y en particular a los polimerizados injertos arriba descritos aún otros componentes, por ejemplo compuestos de fósforo, formadores de complejos y surfactantes iónicos o no iónicos, donde son particularmente adecuados los compuestos de fósforo, por ejemplo compuestos de ácido fosfónico, por ejemplo ácido hidroximetilidendifosfónico. Son formadores adecuados de complejos los derivados de ácidos aminocarboxílicos y sus sales alcalinas, por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetra acético así como las correspondientes sales di y tri sódicas, así como la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético. Son surfactantes no iónicos adecuados por ejemplo los productos de adición de óxido de etileno a alcoholes de cadena larga. Los alcoholes preferidos provienen por ejemplo de la serie de los 1-alcoholes con 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono o la serie de los 2-alcoholes con 8 a 30, preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono. El grado de etoxilación es de 4 a 30, preferiblemente de 6 a 15.

ES 2 327 114 T3

Además, se prefieren los productos de alcoxilación de los alcoholes arriba mencionados, con un grado promedio de alcoxilación de 8 a 30, preferiblemente 8 a 18, donde se empleó por lo menos 1 mol de óxido de propileno. Como ejemplares se mencionan los productos de alcoxilación que se obtienen mediante transformación de alcoholes, primero que todo con óxido de propileno y a continuación con óxido de etileno.

5

Los surfactantes iónicos adecuados se basan por ejemplo en mono o diésteres del ácido sulfosuccínico. Son alcoholes adecuados para la producción del éster los alcoholes ramificados o no ramificados con una longitud de cadena de de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 18 átomos de carbono.

10

Las sustancias auxiliares acordes con la invención para la tinción de textiles y el estampado de textiles se pueden emplear como polvo. Ellas pueden ser empleadas también como formulaciones acuosas, donde la fracción de agua puede estar en el rango de 5 a 95, preferiblemente 20 a 90% en peso, basado en la suma de los componentes. Se prefiere el empleo como formulación líquida cuya dosificación puede suceder por ejemplo por medio de una instalación automática de dosificado.

15

Otro objetivo de la presente invención es un método para la nivelación de errores de tinción o el coloreado desigual en materiales textiles, en lo que sigue descrito también como método de nivelación acorde con la invención, caracterizado porque como agente nivelador emplea por lo menos un polimerizado injerto el cual contiene copolimerizados por lo menos 2 monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, donde B1 y B2 contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno.

20

En una forma de operar de la presente invención el método de nivelación acorde con la invención se refiere a la eliminación de los errores de tinción o coloreados desiguales por colorantes a la copa, directos, reactivos o de azufre.

25

En una forma de operar del método de nivelación acorde con la invención se emplean los polimerizados injertos arriba descritos.

Puede ejecutarse el método de nivelación acorde con la invención bajo condiciones por otro lado conocidas.

30

Preferiblemente, se ejecuta el método de igualación acorde con la invención en el licor acuoso, donde la relación de licor puede estar en el rango de 1:100 a 1:5, preferiblemente en el rango de 1:25 a 1:5.

35

La concentración del agente de igualación acorde con la invención, referido al contenido de polimerizado injerto arriba descrito, está en el rango de 0,01 a 10 g/l de licor, en particular en el rango de 0,1 a 1 g/l y en particular hasta 1 g/l de licor.

40

En una forma de operar de la presente invención se añade al licor uno o varios agentes dispersantes. Son ejemplos de agentes dispersantes adecuados los productos de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, los cuales se presentan por ejemplo mediante sulfonación de naftalina con ácido sulfúrico concentrado, neutralización parcial o total con por ejemplo, lejía acuosa alcalina y reacción con formaldehído.

45

Otros agentes dispersantes adecuados son descritos por ejemplo en US 4,218.218. En general, son cantidades adecuadas de 0,1 a 5 g de agente dispersante/l de licor, preferiblemente 1 a 2 g/l.

50

En una forma de operar de la presente invención se añaden al licor uno o varios reductores, por ejemplo ditionito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. En general, son cantidades adecuadas de 0,1 a 10 g de agente reductor/l de licor, en particular 1 a 6 g/l.

55

En una forma de operar de la presente invención se añaden al licor coloides protectores ejemplo coloides protectores a base de ácidos poliacrílicos parcial o totalmente neutralizados. Los ácidos poliacrílicos adecuados exhiben un peso molecular promedio M_w de por ejemplo 1000 a 200000 g/mol, preferiblemente 1000 a 100000 g/mol y en particular 3000 a 70000 g/mol. De modo muy particular se prefieren los ácidos poliacrílicos totalmente neutralizados. En general, son cantidades adecuada [0101] El método de igualación acorde con la invención es ejecutado comúnmente a un valor de pH de 9 a 13.

60

El método de igualación acorde con la invención es ejecutado comúnmente a una temperatura por encima de la temperatura ambiente. Son particularmente adecuadas temperaturas en el rango desde 50°C hasta temperatura de ebullición, preferiblemente por lo menos a 60°C.

65

La duración del método de igualación acorde con la invención es comúnmente de por lo menos 5 minutos hasta 2 horas, preferiblemente 30 a 90 minutos.

A continuación del tratamiento con el agente de igualación acorde con la invención, puede enjuagarse, lavarse y/o secarse. Además, es conveniente neutralizar con ácidos, en particular con ácidos poco volátiles por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido tartárico o ácido cítrico.

Un objetivo adicional de la presente invención es un método para el decolorado de errores de tinción de materiales textiles, en lo que sigue también descrito como método de decolorado acorde con la invención, caracterizado porque

ES 2 327 114 T3

como agente decolorante se emplea por lo menos un polimerizado injerto, el cual contiene copolimerizados por lo menos 2 monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, donde B1 y B2 contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno.

5 En una forma de operar de la presente invención, el método de decolorado acorde con la invención se refiere a la eliminación de errores de tinción por colorantes a la copa, directos, reactivos o al azufre.

En una forma de operar del método de decolorado acorde con la invención, se emplean los polimerizados injertos descritos arriba.

10 El método de decolorado acorde con la invención puede ser ejecutado bajo condiciones por otra parte conocidas.

Preferiblemente, se ejecuta el método de decolorado acorde con la invención en licor acuoso, donde la relación de licor puede estar en el rango de 1:100 a 1:5, preferiblemente en el rango de 1:25 a 1:5.

15 La concentración del agente de decolorado acorde con la invención, referido al contenido de copolimerizado empleado de acuerdo con la invención, está en el rango de 0,5 a 10 g/l de licor, en particular en el rango de 2 a 4 g/l de licor.

20 En una forma de operar de la presente invención se añaden al licor uno o varios agentes dispersantes. Son ejemplos de agentes dispersantes adecuados los productos de condensación de ácido naftalinosulfónico-formaldehído, los cuales se presentan por ejemplo por sulfonación de naftalina con ácido sulfúrico concentrado, neutralización total o parcial con lejía alcalina acuosa por ejemplo y reacción con formaldehído. Otros agentes dispersantes adecuados son por ejemplo descritos en US 4,218,218. En general, son cantidades adecuadas de 0,1 a 5 g de agente dispersante/l licor, preferiblemente 1 a 2 g/l.

25 En una forma de operar de la presente invención se añaden al licor uno o varios agentes reductores, por ejemplo ditionito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. En general, son cantidades adecuadas de 0,1 a 10 g de agente reductor/l licor, en particular 1 a 6 g/l.

30 En una forma de operar de la presente invención se añaden al licor coloides protectores, por ejemplo coloides protectores a base de ácidos poliacrílicos total o parcialmente neutralizados. Los ácidos poliacrílicos adecuados exhiben un peso molecular promedio M_w de por ejemplo 1000 a 200000 g/mol, preferiblemente 1000 a 100000 g/mol y en particular 3000 a 70000 g/mol. Se prefieren de modo muy particular los ácidos poliacrílicos totalmente neutralizados. En general, son cantidades adecuadas de 0,1 a 5 g de coloide protector/l licor, en particular 1 a 2 g/l.

35 En general, son cantidades adecuadas de 0,1 a 5 g de coloide protector/l licor, en particular 1 a 2 g/l.

El método de decolorado acorde con la invención es ejecutado comúnmente a un valor de pH de 9 a 13.

40 El método de decolorado acorde con la invención es ejecutado comúnmente a una temperatura superior a la temperatura ambiente. Son particularmente adecuadas temperaturas en el rango de 50°C a temperatura de ebullición, preferiblemente a por lo menos 60°C.

45 La duración del método de decolorado acorde con la invención es comúnmente de por lo menos 5 minutos a 2 horas, preferiblemente 30 a 90 minutos.

A continuación del tratamiento con el agente decolorante acorde con la invención se puede enjuagar, lavar y/o secar. Además, es conveniente neutralizar con ácidos, en particular con ácidos poco volátiles, como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido tartárico o ácido cítrico.

50 Otro objetivo de la presente invención es un método para la limpieza posterior de textiles coloreados o estampados, en lo que sigue también denominados método para la limpieza posterior acorde con la invención o método de lavado postratamiento acorde con la invención.

55 El método de lavado postratamiento acorde con la invención es ejercido mediante la aplicación de uno o varios agentes de lavado postratamiento acordes con la invención, en un licor acuoso común. En ello, el licor puede contener sales externas, por ejemplo NaCl o sal de Glauber, en cantidades de hasta 15% en peso, referidas al licor. El agua empleada para la producción del licor acuoso no tiene que ser suavizada; son imaginables durezas de agua de hasta 30° dH (dureza alemana).

60 El método de lavado postratamiento acorde con la invención puede en ello ser practicado a presión normal, aunque son también imaginables presiones elevadas como por ejemplo 1,1 a 5 bar.

65 Para la práctica del método de lavado postratamiento acorde con la invención pueden tratarse textiles coloreados o estampados en uno o varios baños de lavado, donde pueden elegirse condiciones iguales o diferentes de temperatura, presión y pH en el baño de lavado. Se emplean preferiblemente uno a tres, particularmente preferido uno a dos baños de lavado. Preferiblemente, las condiciones de presión y temperatura en los diferentes baños de lavado son en cada caso iguales.

ES 2 327 114 T3

Cuando se desea emplear varios baños de lavado, se eliminan comúnmente los licores empleados entre los baños de lavado individuales y se preparan en cada caso nuevos licores. En ello, es posible emplear baños de lavado con igual composición o también baños de lavado con diferentes composiciones. Sin embargo, por lo menos un baño de lavado tiene que contener uno o varios de los agentes de lavado postratamiento acordes con la invención.

5

La concentración del agente de lavado postratamiento empleado de acuerdo con la invención en el o los baños de lavado es preferiblemente de 1 a 8 g/l, preferiblemente 1 a 4 g/l.

10 Para la ejecución del método de limpieza posterior acorde con la invención puede emplearse por lo menos uno de otros componentes, mediante el cual puede mejorarse más la limpieza posterior de los textiles.

15 Como componentes adicionales son adecuados por los surfactantes no iónicos, por ejemplo alcoholes grasos alcoxilados varias veces. Para la alcoxilación son adecuados por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o mezclas de los epóxidos anteriormente mencionados; se prefiere el óxido de etileno. Son alcoholes adecuados los alcoholes C₁₀-C₂₄, en particular alcoholes C₁₂-C₁₈. Como grados de alcoxilación son de mencionar 10 a 40 equivalentes de alcóxido por equivalente de alcohol graso, en particular 15 a 30 equivalentes de alcóxido por equivalente de alcohol graso y en particular 20 a 25 equivalentes de alcóxido por equivalente de alcohol graso. En ello, se entiende por grado de alcoxilación en cada caso el valor promedio.

20 Otros componentes utilizables en el método de lavado postratamiento acorde con la invención son los formadores de complejos, por ejemplo compuestos que contienen fósforo como polifosfatos o compuestos de ácido alquilidien-bisfosfónico como ácido hidroximetilidien-bisfosfónico. Además, son adecuados los derivados del ácido aminoacético como por ejemplo ácido nitrilotriacético o ácido etilendiaminotetraacético y las sales de metales alcalinos correspondientes en cada caso.

25

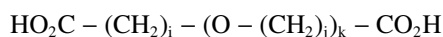
La relación de cantidad de los diferentes componentes en el método lavado postratamiento acorde con la invención de por sí no es crítica.

30 El valor de pH del o de los baños de lavado empleados en el método acorde con la invención, está en el rango de 4 a 12, preferiblemente 5 a 11. Se prefiere particularmente el valor de pH neutro o ligeramente ácido. Para el ajuste del valor de pH se emplean comúnmente ácidos orgánicos carboxílicos, como por ejemplo ácidos monocarboxílicos alifáticos como ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, además ácidos alifáticos dicarboxílicos como por ejemplo ácidos adípico, ácido succínico, ácido cítrico o ácidos policarboxílicos. En ello, se prefieren muy particularmente los ácidos carboxílicos que exhiben sólo una muy pequeña presión de vapor a temperatura ambiente. Por consiguiente, se prefieren los ácidos dicarboxílicos alifáticos ácido cítrico y ácidos policarboxílicos.

35

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos preferiblemente empleados exhiben la fórmula general

40



45 en los que las variables i, j, k pueden significar independientemente uno de otro 0 a 9. Se prefieren particularmente los ácidos carboxílicos en los cuales k es independientemente uno de otro, 0 o 1 e i y j son 1 a 6. De modo muy particular se prefieren los ácidos carboxílicos en los cuales independientemente uno de otro, i y j son 1 a 4 y k es 0 o 1. En particular, se prefieren las mezclas de estos ácidos carboxílicos o bien mezclas de estos ácidos carboxílicos con ácido cítrico.

50 Los ácidos carboxílicos alifáticos preferiblemente empleados son el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metil succínico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico.

50

Los ácidos policarboxílicos preferiblemente empleados provienen de la clase de los ácidos poliacrílicos o bien sus copolímeros con ácido maleico. Ellos que exhiben un peso molecular promedio Mn en el rango de 1000 a 150000 g/mol, preferiblemente 2000 a 70000 g/mol.

55 El método de lavado postratamiento acorde con la invención es ejecutado comúnmente a temperaturas elevadas. Son posibles temperaturas de 50 a 100°C, e incluso bajo presión temperaturas más altas. Se prefieren temperaturas de 60 a 98°C.

60 La relación de masas de licor a los textiles coloreados o estampados que se van a limpiar posteriormente, es comúnmente de 1:4 a 1:40, preferiblemente 1:6 a 1:20. Durante la limpieza puede moverse el licor con el textil. La duración del efecto por cada baño de lavado no es de por sí crítica, son comunes 5 minutos a 10 horas, preferiblemente 10 a 30 minutos.

65 A continuación de lavado postratamiento comúnmente se postenjuagan los textiles con agua. Son comunes 6, preferiblemente 2 a 4 pasos de enjuague. El enjuague posterior ocurre en el o los primeros baños de enjuague comúnmente con agua caliente, es decir agua de una temperatura entre 35 a 70°C. Frecuentemente, los últimos procedimientos de enjuague ocurren entre temperatura ambiente y 40°C.

ES 2 327 114 T3

Mediante el método de lavado postratamiento acorde con la invención se obtienen textiles muy bien lavados posteriormente, los cuales contienen cantidades extremadamente pequeñas de colorante no fijado y con ello que exhiben un muy buen nivel de la rapidez de contacto y de lavado.

5 Igualmente, es un objetivo de la presente invención un método para el lavado posterior de textiles estampados con colorantes reactivos, colorantes directos o colorantes a la cuba, donde la limpieza posterior sigue al coloreado y sirve para la eliminación de colorante no ligado al textil.

La invención es explicada mediante ejemplos de trabajo

10

Ejemplos

1. Síntesis de polimerizados injertos y copolimerizados empleados de acuerdo con la invención

15

1.1. Síntesis de polimerizado injerto 1

En un reactor con suministro de nitrógeno, refrigerante de reflujo, agitador y dispositivo de dosificación se calentaron bajo adición de nitrógeno a aproximadamente 85°C de temperatura interior, 10 g de polietilenglicol con un peso molecular promedio Mw de 600 g/mol (Pluriol[®]E, BASF Aktiengesellschaft) y 56,2 g de agua. Después se adicionó una mezcla de 27,5 g de N-vinilpirrolidona y 12.5 g de N-vinilimidazol de manera continua en un lapso de 3 horas. Simultáneamente con esta mezcla se añadieron de manera continua en un lapso de 3 horas 0,8 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (V50[®], compañía Wako Chemicals). Después de terminar la adición se enfrió a 60°C. Después de alcanzar esta temperatura se agregaron 0,3 g de tert.-butilhidroperóxido en 1,72 ml de agua. A continuación se añadieron 0,2 g de Na₂S₂O₅ en 6,26 ml de agua. Se obtuvo una solución del polímero clara, ligeramente amarilla. La proporción de materia seca fue de 42% en peso.

25

Se determinó el valor K según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie vol. 13, páginas 58-64 y 71-74 a 25°C en solución acuosa de NaCl al 3% en peso, y fue de 40.

30

1.2. Síntesis del Copolimerizado 1

Se colocaron en un matraz 125 g de N-vinilpirrolidona, 125 g de N-vinilimidazol y 600 g de agua y se calentaron a 85°C bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno. Tan pronto se alcanzó esta temperatura se añadieron en un lapso de 2 h 1,53 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-aminopropano), disueltos en 27 ml de agua. Además se dosificaron en un lapso de una hora una solución de 5 g de mercaptoetanol disueltos en 27 ml de agua. Después de terminada la dosificación se agitó la mezcla de reacción por 2 horas a 85°C, después se enfrió a 60°C. Se diluyeron 2,2 g de t-butilhidroperóxido (70% en peso en agua) con 2 g de agua y se añadió esta solución diluida tan rápido como fue posible. Después se añadieron 1,53 g Na₂S₂O₆, disueltos en agua en un lapso de 5 minutos y se agitó por otras 2 horas a 60°C. Se obtuvo una solución del polímero amarilla, clara y pobre en olor. El valor K del copolímero fue de 32. El peso molecular Mw fue de 50.000 g/mol. La solución acuosa tuvo un contenido de materia seca de 30% en peso.

35

40

45

2. Prueba de aplicación técnica

2.1. Prueba de aplicación técnica en el empleo como agente nivelador

Los datos de cantidades porcentuales están referidos al peso por metro lineal de textil. Los datos de cantidades que no están indicados en porcentaje, están referidos al volumen de licor.

50

Ejemplo acorde con la invención 2.1.1:

55

Un licor compuesto de 0,3% en peso de Collisol G indantreno Goldorange, 0,5% en peso de Collisol indantreno azul oscuro BOA, 12 ml de soda cáustica 38°BE, 0,5 g/l de polimerizado injerto 1, 5 g/l de Na₂S₂O₄, llevados hasta 1 l de volumen de licor, fueron colocados en tina por 10 min a 60°C sin textil.

60

Se envolvieron 25 g de algodón crudo decolorado (muestra 1) sobre una copa metálica perforada y se tiñeron, por un período de 3 min 40 s a 60°C, en un cilindro de acero inoxidable con dispositivo de cierre hermético de 15 cm de diámetro y 30 cm de altura, el cual sirvió como recipiente de tinción. A continuación se abrió recipiente de tinción y después de en total 4 min de tiempo de tinción se envolvieron otros 25 g de algodón crudo decolorado (muestra 2) sobre una copa metálica perforada en la cual se colocó el recipiente de tinción. Se cerró nuevamente el recipiente de tinción y se tiñó por otros 45 min a 60°C. A continuación se sacó el algodón crudo tenido y se lavó tres veces mediante inmersión en 1 l de agua fría.

65

ES 2 327 114 T3

Luego se oxidó el algodón crudo (muestras 1 y 2) teñido en 1 l de licor que contenía 2 ml/l de solución de peróxido de hidrógeno al 50% en peso por 5 min a 55°C. A continuación tuvo lugar un lavado por 5 min a temperatura ambiente con agua en rebose.

5 A continuación se lavaron las muestras 1 y 2 por 15 min a 98°C en un baño de lavado. El baño de lavado estaba compuesto como sigue: volumen del líquido 1 l, que contenía 1 g/l de $C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2)_4-OH$ 90% en peso y 0,5 g/l de Na_2CO_3 acuosos. Luego se lavó una vez más la muestra por 1 min a 55°C. Al final se centrifugaron las muestras 1 y 2 y se secaron. Por esta vía se obtuvieron muestras 1 y 2 niveladas.

10 Para juzgar la efectividad del polimerizado injerto 1 como agente nivelador, se comparó la intensidad de color de la muestra 1 y la muestra 2 mediante colorimétricamente.

15 Para la evaluación se tomó con un espectrómetro (X-rite CA22) el espectro de emisión de la muestra 1 como referencia y a continuación el del algodón crudo decolorado. Para ambos se calcularon los valores K/S según Kubelka-Munk. A continuación se dedujeron los valores K/S del algodón crudo decolorado de la muestra 1, para obtener la fracción de colorante puro del valor K/S de la muestra 1.

20 De modo análogo se procedió con la muestra 2. Se obtuvo la fracción de colorante puro del valor K/S de la muestra 2.

25 Las fracciones del colorante puro de los valores K/S fueron fijadas después en la relación, en el rango del máximo de la escala del valor K/S de la muestra 2, que depende de la longitud de onda. Con esto, se fijó el valor K/S de la muestra 1 en 100%. Cuanto más alto era el valor K/S de la muestra 2 en comparación con el valor K/S de la muestra 1, tanto mejor se calificó el efecto nivelador.

En muy buen comportamiento nivelador del agente nivelador que se va a evaluar, las muestras 1 y 2 deberían exhibir idéntica intensidad de color.

30 Ejemplo de comparación V 2.1.2:

35 Se repitió el ejemplo 2.1.1, pero se reemplazó el polimerizado injerto 1 por polivinilpirrolidona 1 con un peso molecular Mw de 45.000 g/mol y un valor K según Fikentscher de 31, determinado en una solución acuosa al 1% en peso.

TABLA 1

40 *Valor colorimétrico del examen de aplicación técnica de agente igualador*

Ejemplo Nr.	Agente nivelador empleado	Intensidad de color	
		Muestra 1	Muestra 2
2.1.1	0,5 g/l polimerizado injerto 1	100%	85%
V 2.1.2	0,5 g/l polivinil pirrolidona 1	100%	65%

55 *2.2. Prueba de aplicación técnica en el empleo como agente decolorante*

60 Para la prueba de aplicación técnica como agente decolorante se empleó un coloreado previo con un colorante a la cuba. Los datos porcentuales están referidos al peso por metro lineal de textil decolorado. Todos los otros datos de cantidades están referidos al volumen de licor.

Ejemplo 2.2.1:

65 Empleo de acuerdo con la invención del polimerizado injerto 1 como agente decolorante. Se realizó un coloreado previo de acuerdo con las siguientes instrucciones.

ES 2 327 114 T3

Se mezclaron en un cilindro de acero inoxidable con cierre hermético de 15 cm de diámetro y 30 cm de altura, el cual sirvió como recipiente de coloración, 1% en peso de naranja Vat 2, 0,5 g/l de un condensado de 1 equivalente de ácido adípico y respectivamente 0,5 equivalentes de N3-amina: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$; N4-amina: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 12 ml de soda cáustica 38°Be y 5 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (como polvo 88% en peso), se completó con agua a 1 l, se añadieron 50 g de algodón crudo decolorado. Se cerró recipiente del coloreado. Para la tinción se calentó entonces en un lapso de 10 min desde temperatura ambiente hasta 60°C y se mantuvo esta temperatura por 45 min. A continuación se sacó el algodón crudo previamente coloreado y se lavó tres veces con 1 litro de agua a temperatura ambiente.

Luego se oxidó el algodón crudo previamente coloreado por 5 min a 55°C en 1 l de licor que contenía 2 ml/l de solución del peróxido de hidrógeno al 50% en peso, se lavó en rebose por 1 min a temperatura ambiente y luego se centrifugó y se secó.

Para el decolorado se produjo un licor ciego de tinción, es decir un licor de tinción sin colorante, el cual contenía 12 ml/l de soda cáustica de 38°Be, 6 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y 2 g/l de polimerizado injerto. Para el decolorado se añadieron 50 g del algodón crudo previamente tenido arriba descrito en el licor ciego de tinción, se calentó dentro de un lapso de 20 min a 80°C y después se trató por 45 min a 80°C. Luego se enfrió en un lapso de 10 min hasta 60°C y se sacó el algodón crudo así pretratado a esta temperatura. Fue lavado por 3 veces más en aproximadamente 1 l de agua fría y a continuación fue oxidado con 1 l de licor que contenía 2 ml/l de solución de peróxido de hidrógeno al 50% en peso a 55°C por 5 min.

Luego de lo anterior se lavó por 1 min a desborde y a continuación se enjabonó por 15 min a 98°C en un licor que contenía 1 g/l de $\text{C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ al 90% en peso y 0,5 g/l de Na_2CO_3 acuoso - finalmente, se lavo una vez más por rebose 1 min a 55°C con agua y a continuación se centrifugó y se secó. Se obtuvo algodón crudo tratado.

Para la valoración se tomó con un espectrómetro (X-rite CA22), el espectro de emisión del algodón crudo previamente tenido como referencia y luego el espectro de emisión del algodón crudo decolorado. Para ambos se calcularon los valores K/S según Kubelka-Munk. Luego se restaron los valores K/S del algodón crudo decolorado de los del algodones crudos previamente teñidos, para obtener la fracción pura de colorante del valor K/S del algodón crudo previamente teñido.

Se procedió de modo análogo con la muestra limpiada posteriormente. Se obtuvieron las fracciones puras de colorante del valor K/S del algodón crudo tratado.

Las fracciones puras de colorante de los valores K/S obtenidas fueron fijadas entonces en la relación en el rango del máximo de la escala, dependiendo de la longitud de onda de los valores K/S de algodón crudos previamente teñido. Por consiguiente, se fijó a 100% el valor K/S del algodón crudo previamente teñido. Cuanto más alto era el valor K/S del algodón crudo tratado en comparación con el valor K/S de algodón crudo previamente teñido, peor se calificó el resultado de decolorado.

En un muy buen resultado de decolorado, debería la muestra exhibir una intensidad de coloreado comparable a la de los artículos de algodón empleados o sea no debería ya ser notorio ningún teñido. Los valores para el resultado de decolorado se indican en % de intensidad de coloreado del algodón crudo previamente teñido.

Ejemplo de comparación V 2.2.2

Ejemplo 2.2.1

Se repitió pero se reemplazó el polimerizado injerto 1 por polivinilpirrolidona 1 con un peso molecular Mw de 45.000 g/mol y un valor K según Fikentscher de 31, determinado en solución acuosa al 1% en peso.

TABLA 2

Prueba con agente decolorante

Ejemplo Nr.	Agente decolorante	Intensidad de color	
		Algodón crudo teñido	Algodón crudo tratado
2.2.1	Polimerizado injerto 1	100%	2,3%
V 2.2.2	Polivinilpirrolidona 1	100%	15,6%

ES 2 327 114 T3

2.3 Prueba de aplicación técnica en el empleo como agente de lavado postratamiento

2.3.1. Instrucciones generales para la producción del colorante reactivo hidrolizado

5 Para la producción de las mezclas de colorante reactivo/colorante reactivo hidrolizado requeridas para la tinción previa, se colocaron soluciones de los concernientes colorantes reactivos disponibles en el mercado en las cantidades indicadas en la tabla 1 con 40 ml de soda cáustica 38°Be,

10 se completó a 1 l con agua y la solución se ajustó con CaCl₂ a 20° DH (dureza alemana). A continuación se calentó en un lapso de 30 min desde temperatura ambiente hasta 98°C. El hidrolizado así obtenido fue mantenido por un tiempo de 120 min a esta temperatura y después se enfrió en un lapso de 30 min hasta temperatura ambiente. Para la conservación, el hidrolizado fue trasvasado a frascos de vidrio marrón. En la Tabla 3 se enumeran las cantidades de uso de los colorantes empleados para los hidrolizados H1 a H8.

15 Para el sistema de ancla, las abreviaturas empleadas tienen el siguiente significado:

MCT Ancla de monoclorotriazina,

20 MFT Ancla de monofluortriazina,

DA-MCT Doble ancla de monoclorotriazina y

VS Vinilsulfonancla.

TABLA 3

Hidrolizados H1 a H8

Hidrolizado	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
Procion Orange	12,5							
H-ER Procion Rot 7B	12,5							
Procion Blau H-ERD	12,5							
Cibacron Gelb LS-R		12,5						
Cibacron Rot LS-6G		12,5						
Cibacron Blau LS-3R		12,5						
Levafix Brilliant Rot E-RN			12,5					
Procion Türkis H-EXL				12,5				
Hidrolizado	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
Prodon Karminrot H-EXL					12,5			
Prodon Smaragd H-EXL						12,5		
Remazol Gelb GR							12,5	
Remazol Brillant Orange							12,5	
3R Remazol Brill. Blau BB							12,5	
Procion Gelb H-EXL								12,5
Procion Karminrot H-EXL								12,5
Procion Marine H-EXL								12,5
Sistema ancla	MC T	DA- MCT	MF T	DA- MCT	DA- MCT	DA- MCT	VS	DA- MCT

ES 2 327 114 T3

2.3.2. Instrucciones generales para la producción de tintes previos con hidrolizados

Se completaron con agua a 1 l las cantidades resultantes de la Tabla 3 de los hidrolizados de colorante y se ajustaron con CaCl_2 a 20° DH. Los hidrolizados así diluidos fueron aplicados sobre un tejido de algodón con un foulard (productor firma Mathis, tipo Nr. HVF12085). La presión de estampado de los rodillos fue de 2,6 bar. Resultó una absorción de licor de 80%. La velocidad de aplicación fue de 2 m/min. A continuación se secó el textil a 125°C en un armario del aire circulante (productor compañía Mathis, tipo Nr. LTF89534) a 125°C por 4 min sin circulación de aire. Se determinó la intensidad de coloreado del textil teñido con almohadilla así obtenido con ayuda de un espectrómetro de emisión (X-rite CA22) y se ejecutó el cálculo como se describió arriba. El textil teñido con almohadilla sin purificar posteriormente es descrito en lo que sigue como textil teñido con almohadilla.

2.3.3. Instrucciones generales para el lavado/enjuague del colorante reactivo (ensayo VI a 60)

Se disolvieron en 1 l de agua las cantidades de uso indicadas en cada caso en la Tabla 2 del agente de lavado postratamiento de la Tabla 2 con 50 g de sal de cocina y se ajustó con CaCl_2 a 10° DH. Se temperaron a 60°C 200 ml de licor así obtenido. Dado el caso, se ajustó el valor de pH al indicado en la Tabla 5, con ayuda de ácido cítrico. Se colocaron 10 g de un textil teñido con almohadilla en el licor y se calentaron en un lapso de 10 min a la temperatura indicada en la Tabla 5. Se dejó actuar 15 min por cada baño de lavado y se enfrió después a 60°C, donde en los ejemplos en los cuales se emplearon varios baños de lavado, en cada caso se descontaminó el licor después del primer baño de lavado y se añadió un nuevo baño de lavado. Para ello, en los experimentos el respectivo segundo baño de lavado fue idéntico. Se sacó el textil y se exprimió con la mano. A continuación se lavó con en cada caso 200 ml de agua fría por en cada caso 5 minutos. A continuación se centrifugó y la muestra fue secada a temperatura ambiente.

La evaluación del efecto de limpieza posterior ocurrió como sigue.

Para la evaluación se tomó con un espectrómetro (X-rite CA22) el espectro de emisión del textil seco teñido con almohadilla como referencia y a continuación el del textil no tratado. Para ambos textiles se calcularon los valores K/S según Kubelka-Munk. A continuación se restaron los valores K/S del textil no tratado de los del textil seco teñido con almohadilla, para obtener la fracción pura de colorante del valor K/S del textil seco teñido con almohadilla.

Se procedió de manera análoga con la muestra no purificada posteriormente. Se obtuvo la fracción pura de colorante del valor K/S del textil no purificado posteriormente.

Las fracciones puras de colorante obtenidas de los valores K/S fueron fijadas entonces en la relación en el rango del máximo de la escala, dependiendo de la longitud de onda de los valores K/S del textil seco teñido con almohadilla. Por consiguiente, se fijó a 100% el valor K/S del textil seco teñido con almohadilla. Cuanto más alto era el valor K/S del textil purificado posteriormente, en comparación con el textil seco teñido con almohadilla no purificado posteriormente, más mala era la calificación del efecto de lavado postratamiento.

Como agentes Lavado postratamiento se emplearon las sustancias o bien mezclas S1 a S8 indicadas en la siguiente tabla 4.

TABLA 4

Composición de los agentes de lavado postratamiento S2 a S7 acordes con la invención y del agente de lavado postratamiento de comparación S1

Agente de lavado postratamiento	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Acido poliacrílico	100						
Acido 1-hidroximetilidenbisfosfónico			25	10	31,5		
Copolimerizado 1		100					
Polimerizado injerto 1			25	10	35	35	100
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{25}\text{-OH}$			2,5	2,5	3,5		
Agua			47,5	77,5	30	65	

En el ácido poliacrílico empleado para el agente de lavado postratamiento S1 aplicado en el ejemplo de comparación, se trata de ácido poliacrílico neutralizado con NaOH con un Mw de 70.000 g, determinado mediante cromatografía de permeación en gel; valor de pH 8,5, como solución acuosa a 45% en peso. En los ejemplos de comparación V2, V4, V6 y V8 se emplearon baños de lavado libres de agente de lavado postratamiento, es decir el tratamiento del textil teñido con almohadilla fue realizado con agua caliente a los valores indicados de pH.

ES 2 327 114 T3

En n-C₁₆H₃₃-(OCH₂CH₂)-OH se trata de hexadecanol etoxilado con óxido de etileno, producido según la siguiente instrucción:

Se deshidrataron 242 g de alcohol estearílico y 0,1 mol de KOH en escamas a una temperatura de 100°C y una presión de 1 mbar en un tiempo de 2 horas en el autoclave, se redujo la presión con nitrógeno y se lavó tres veces con nitrógeno y a continuación se calentó a 130°C en el autoclave. Después de alcanzar la temperatura se dosificaron de manera continua, en un lapso de 3 h 20 min, 1100 g de óxido de etileno a una presión de hasta 6,1 bar. Después de completada la adición se dejó reaccionar hasta que se alcanzó presión constante. A continuación, se enfrió a 100°C.

TABLA 5

Ejemplos lavados postratamiento de acuerdo con la invención y ejemplos de comparación

Ejemplo	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	9	10
Hidrolizado número	H3	H3	H5	H5	H3	H3	H5	H5	H3	H5
Cantidad de uso de hidrolizado [g]	1,2 5	1,2 5	1,2 5	1,2 5	1,2 5	1,2 5	1,2 5	1,2 5	1,2 5	1,2 5
Profundidad de tinción del textil teñido con almohadilla	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agente de lavado postratamiento	S1	Sin	S1	Sin	S1	Sin	S1	Sin	S2	S2
Cantidad de uso de agente de lavado postratamiento [g/l]	2	-	2	-	2	-	2	-	2	2
Número de baños de lavado	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatura del/los baños [° C]	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Valor de pH	6,5	6,5	6,5	6,5	11	11	11	11	6,5	6,5
Tiempo de acción [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Contenido de NaCl del baño de lavado [g/l]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Profundidad de color de la muestra lavada posteriormente	13, 5	13, 6	34, 2	41, 3	6,0	4,7	12, 7	12, 9	0,2	0,2

Ejemplo	11	12	V13	V14	15	16	17	18	19
Hidrolizado número	H3	H5	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Cantidad de uso de hidrolizado [g]	1,2 5	1,2 5	3,75	3,75	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5
Profundidad de tinción del textil teñido con almohadilla	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agente de lavado postratamiento	S2	S2	S1	S1	S3	S3	S4	S4	S5
Cantidad de uso de agente de lavado postratamiento [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Número de baños de lavado	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatura del/los baños [° C]	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Valor de pH	11	11	6,5	11	6,5	11	6,5	11	6,5
Tiempo de acción [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Contenido de NaCl del baño de lavado [g/l]	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Profundidad de color de la muestra lavada posteriormente	0,2 2	0,0 4	19,0 2	17,3 6	1,7	1,5 7	7,8 9	3,0 7	1,1 5

ES 2 327 114 T3

Ejemplo	20	21	22	23	24	V25	V26	V27	28	29
Hidrolizado número	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Cantidad de uso de hidrolizado [g]	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5
Ejemplo	20	21	22	23	24	V25	V26	V27	28	29
Profundidad de tinción del textil teñido con almohadilla	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agente de lavado postratamiento	S5	S6	S6	S7	S7	S1	S1	S1	S5	S5
Cantidad de uso de agente de lavado postratamiento [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Número de baños de lavado	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatura del/los baños [° C]	98	98	98	98	98	98	80	60	98	80
Valor de pH	11	6,5	11	6,5	11	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Tiempo de acción [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Contenido de NaCl del baño de lavado [g/l]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Profundidad de color de la muestra lavada posteriormente	0,3	1,7 9	0,8 1	0,2	0,1	19, 5	20, 5	26, 4	1,0 7	2,0 2

Ejemplo	30	V31	V32	V33	34	35	V37	V38	V39	36
Hidrolizado número	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Cantidad de uso de hidrolizado [g]	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5
Profundidad de tinción del textil teñido con almohadilla	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agente de lavado postratamiento	S5	S1	S1	S1	S5	S5	S5	S5	S5	S5
Cantidad de uso de agente de lavado postratamiento [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Número de baños de lavado	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatura del/los baños [° C]	60	98	80	60	98	80	98	80	60	60
Valor de pH	6,5	11	11	11	11	11	6,5	6,5	6,5	11
Tiempo de acción [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Contenido de NaCl del baño de lavado [g/l]	10	10	10	10	10	10	30	30	30	10
Profundidad de color de la muestra lavada posteriormente	1,8 0	20, 7	21, 8	28, 8	0,4 1	1,6 6	47, 5	46, 7	55, 7	1,9 6

ES 2 327 114 T3

Ejemplo	40	41	42	V43	V44	V45	46	47	48	V49	50
Hidrolizado número	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Cantidad de uso de hidrolizado [g]	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5
Profundidad de tinción del textil teñido con almohadilla	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ejemplo	40	41	42	V43	V44	V45	46	47	48	V49	50
Agente de lavado postratamiento	S5	S5	S5	S1	S1	S1	S5	S5	S5	S1	S1
Cantidad de uso de agente de lavado postratamiento [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Número de baños de lavado	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1
Temperatura del/los baños [° C]	98	80	60	98	80	60	98	80	60	98	80
Valor de pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	11	11
Tiempo de acción [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Contenido de NaCl del baño de lavado [g/l]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Profundidad de color de la muestra lavada posteriormente	15, 3	16, 1	16, 1	33, 7	38, 6	47, 6	3,5	5,8	6,2	45, 2	57, 6

Ejemplo	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Hidrolizado número	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Cantidad de uso de hidrolizado [g]	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5	3,7 5
Profundidad de tinción del textil teñido con almohadilla	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agente de lavado postratamiento	S1	S5	S5	S5	S1	S1	S1	S5	S5	S5
Cantidad de uso de agente de lavado postratamiento [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Número de baños de lavado	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura del/los baños [° C]	60	98	80	60	98	80	60	98	80	60
Valor de pH	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Tiempo de acción [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Contenido de NaCl del baño de lavado [g/l]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Profundidad de color de la muestra lavada posteriormente	49, 0	12, 2	14, 2	12, 1	35, 7	38, 2	43, 9	2,8	4,7	5,6

2.3.4. Estampado de textil

Se produjeron pastas para estampado D1 a D8, en las cuales se agitaron 80 g de alginato Manutex F 700), 10 g de sal sódica de ácido p-nitrosulfónico, 100 g de urea y 25 g Na₂CO₃ y 5 g dehexametáfosfato de sodio para ablandar el agua y 20 g de hidrolizado de colorante según la Tabla 1 hasta dar una pasta de estampado. Las pastas de estampado así obtenidas D1 a D8 exhibieron una viscosidad dinámica de 3 Pa·s.

En cada caso una pasta de estampado D1 a D8 fue impresa sobre una mesa de impresión de superficies por película MBK con sistema de rascador de imán (diámetro del rascador 10 mm; 12 es m/min; tracción 6) por medio de una plantilla de superficie (gasa E50-55) en un tejido 100% de algodón. A continuación fue secado en un armario de circulación de aire (compañía Mathis) a 80°C hasta tener una completa sequedad del estampado.

ES 2 327 114 T3

El estampado fue luego fijado en un vaporizador de laboratorio (compañía Mathis, Labor HT-Dämpfer Mathis GD) a 102°C durante 10 min en atmósfera saturada con vapor de agua. Después del vaporizado, el modelo estampado fue llevado a lavado postratamiento.

5

2.3.5. Prueba de lavado postratamiento

Se disolvieron en 1 l de agua las cantidades indicadas en la Tabla 6 del agente de lavado postratamiento de la Tabla 4 con 50 g de sal de cocina y se ajustó con CaCl₂ a 10° DH. Se temperaron a 60°C 200 ml del licor así obtenido. Dado el caso, se ajustó el valor de pH con ayuda de ácido cítrico a los valores indicados en la Tabla 3. Se añadieron al licor 10 g de un textil impreso y se calentaron en un lapso de 10 min a las temperaturas indicadas en la Tabla 3. Se dejó actuar 15 min por cada baño de lavado y se enfrió luego a 60°C, donde en los ejemplos en los cuales fueron empleados varios baños de lavado, se purificó el licor después del primer baño de lavado y se preparó un nuevo baño de lavado. Con ello, en los experimentos se empleó el respectivo segundo baño de lavado con idéntica composición. Se sacó el textil y se exprimió con la mano. A continuación se lavó dos veces con, en cada caso, 200 ml de agua fría por, en cada caso, 5 minutos. A continuación, se centrifugó y la muestra fue secada a temperatura ambiente.

La evaluación del efecto de limpieza posterior ocurrió como sigue.

20 Para la evaluación se tomó con un espectrómetro (X-rite CA22) el espectro de emisión del textil seco estampado como referencia y a continuación el del textil no tratado. Para ambos textiles se calcularon los valores K/S según Kubelka-Munk. A continuación se restaron los valores K/S del textil no tratado de los del textil seco estampado, para obtener la fracción pura de colorante del valor K/S del textil seco estampado.

25 Se procedió de manera análoga con la muestra no purificada posteriormente. Se obtuvo la fracción pura de colorante del valor K/S del textil purificado posteriormente.

30 Las fracciones puras de colorante obtenidas de los valores K/S fueron fijadas entonces en la relación en el rango del máximo de la escala, dependiendo de la longitud de onda de los valores K/S del textil seco estampado. Por consiguiente, se fijó a 100% el valor K/S del textil seco estampado. Cuanto más alto era el valor K/S del textil purificado posteriormente, en comparación con el textil seco estampado no purificado posteriormente, más mala era la calificación del efecto de lavado postratamiento.

35 Se emplearon como agentes de lavado postratamiento las sustancias o mezclas indicadas S1 a S8 en la siguiente Tabla 6.

TABLA 6

Ejemplos de limpieza posterior acorde con la invención y ejemplo de comparación

40

	V61	V62	V63	64	65	66	67
Hidrolizado Nr	H5	H5	H5	H5	H5	H5	H5
Cantidad de uso de hidrolizado [g/l]	20	20	20	20	20	20	20
Intensidad de color del textil estampado %	100	100	100	100	100	100	100
Agente de lavado postratamiento		S1	S1	S7	S5	S5	S5
	V61	V62	V63	64	65	66	67
Número de baños de lavado	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura de baño de lavado 1 [°C]	98	98	98	98	98	98	98
Cantidad de uso de agente de lavado [g/l]		1	2	1	1	2	1
Valor de pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Tiempo de acción [min]	10	10	10	10	10	10	10
Contenido de NaCl en el baño de lavado [g/l]	-	-	-	-	-	-	15
Valor K/S de la muestra purificada posteriormente	0,3 8	0,4 3	0,5 0	0,0 2	0,0 4	0,0 2	0,0 5

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente decolorante que contiene por lo menos un polimerizado injerto, construido de una base polimérica injerta A, la cual no contiene ninguna unidad monoetilénicamente insaturada, y cadenas poliméricas laterales B formadas de copolímeros de por lo menos dos monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, donde B1 y B2 contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno y, opcionalmente, otro comonomero B3, donde la fracción de cadenas laterales B es mayor al 35% en peso.
- 10 2. Método para el decolorado de errores de tinción de materiales textiles **caracterizado** porque como agente decolorante se emplea por lo menos un polimerizado injerto el cual contiene copolimerizados por lo menos 2 monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, donde B1 y B2 contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno.
- 15 3. Agente nivelador que contiene por lo menos un polimerizado injerto construido de una base polimérica injerta A, la cual no contiene ninguna unidad monoetilénicamente insaturada, y cadenas poliméricas laterales B formadas de copolímeros de por lo menos dos monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, donde B1 y B2 contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno, y opcionalmente otro comonomero B3, donde la fracción de cadena lateral B es mayor a 35% en peso.
- 20 4. Método para la nivelación de tinciones de materiales textiles **caracterizado** porque como agente nivelador se emplea por lo menos un polimerizado injerto el cual contiene copolimerizados por lo menos 2 monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, donde B1 y B2 contienen en cada caso por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno.
- 25 5. Método para la limpieza posterior de textiles teñidos o estampados **caracterizado** porque se emplea por lo menos un polimerizado injerto que contiene copolimerizados por lo menos 2 monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, los cuales contienen por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno.
- 30 6. Método según la reivindicación 5, **caracterizado** porque en un copolimerizado se trata por lo menos de un polimerizado injerto.
- 35 7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado** porque por lo menos un polimerizado injerto está construido de una base polimérica injerta A la cual no exhibe ninguna unidad monoetilénicamente insaturada, y cadenas poliméricas laterales B formadas de copolímeros de por lo menos dos monómeros monoetilénicamente insaturados B1 y B2, los cuales contienen por lo menos un heterociclo que contiene nitrógeno y de modo opcional otros comonomeros B3.
- 40 8. Método según las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado** porque la fracción de cadenas laterales B del polimerizado injerto es superior a 35% en peso.
- 45 9. Método según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque la base polimérica injerta A se trata de un poliéter.
- 50 10. Método según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque adicionalmente se emplea por lo menos otro componente elegido de entre formadores de complejo y surfactantes no iónicos.
- 55 11. Método según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado** porque se trabaja en valores de pH débilmente ácidos a neutros.
- 60
- 65