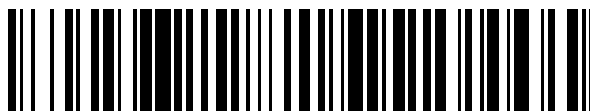


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 280**

51 Int. Cl.:

D06P 5/00 (2006.01)

C07C 217/08 (2006.01)

D06P 5/22 (2006.01)

D06P 1/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2013** **PCT/US2013/060275**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014** **WO14047099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2013** **E 13771011 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018** **EP 2877629**

54 Título: **Método para tratar tejidos con un agente fijador de tinte**

30 Prioridad:

21.09.2012 US 201261704062 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2019

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es:

DEAVENPORT, JOSEPH, L. y
DE VRIES, TIMOTHY, S.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 280 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

Método para tratar tejidos con un agente fijador de tinte

Campo

La siguiente descripción se refiere en general a métodos de tratamiento de textiles, y más particularmente a métodos que comprenden agentes fijadores de tinte.

Antecedentes

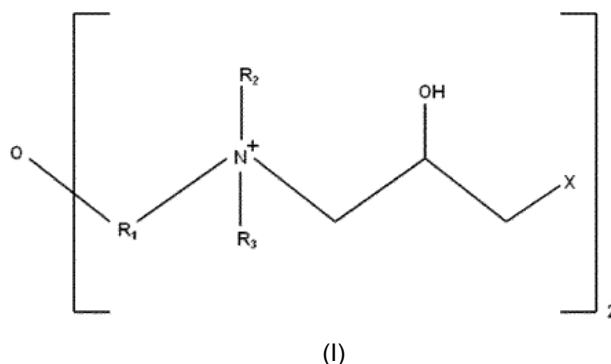
Es bien conocida la creación de "algodón catiónico" mediante la introducción de una carga positiva en un tejido o textil de algodón para aumentar la captación de tinte. Uno de los métodos más comunes es usar compuestos de amonio basados en epoxi, como cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (disponible comercialmente con el nombre comercial CR-2000), para añadir una carga al esqueleto polimérico de celulosa del algodón.

El documento US 4778813 describe compuestos de amonio cuaternario poliméricos. El documento GB-A-514861 describe agentes de tratamiento de textiles que son éteres de amonio di-cuaternario. El documento US 3547986 describe composiciones de sales de amonio cuaternario para modificar materiales de celulosa. El documento US 2261294 describe un proceso para aumentar la afinidad de las fibras para colorantes ácidos y sustantivos.

Sin embargo, existen necesidades no satisfechas en la técnica para aumentar la absorción relativa del tinte, generar menos desperdicio en el tratamiento del tejido de algodón, y proporcionar un coste de tratamiento más bajo que los aditivos convencionales.

Descripción detallada

En una realización, la presente invención incluye un método de tratamiento de tejido, que comprende aplicar al tejido un agente fijador de tinte, que comprende un compuesto de éter de Fórmula I:



en donde,

R₁ es, independientemente en cada aparición, alquilo C1-C6;

R₂ y R₃, son, independientemente en cada aparición, alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido; y

X es, independientemente en cada aparición, Cl, Br, o I.

"Agente fijador de tinte" significa un agente para introducir una carga positiva en un tejido o textil de algodón para una mayor captación de tinte, ya que las partículas de tinte son aniónicas. Para comparación, CR-2000 tiene una eficacia de reacción superior al 7% (véase Ejemplo 3), y por consiguiente, los compuestos de Fórmula I que tienen al menos la misma actuación son agentes fijadores de tinte.

"Opcionalmente sustituido" significa que los grupos en cuestión están o no sustituidos o sustituidos con uno o más grupos, radicales o restos, seleccionados de halógeno, hidroxilo, amino o carboxilo. "Amino" pretende incluir un amino sustituido además con alquilo C1-C3, preferiblemente trimetilamino (-N⁺(CH₃)₃). Cuando los grupos en cuestión están sustituidos con más de un sustituyente, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. En una realización, el sustituyente opcional es uno o más grupos hidroxilo.

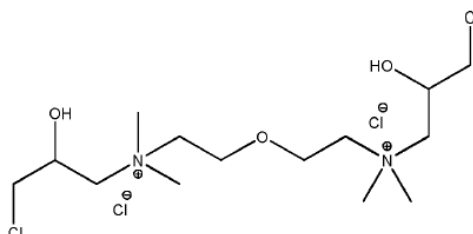
"Alquilo" significa un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado monovalente saturado. Los ejemplos representativos incluyen, pero no se limitan a metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, sec-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, hexilo, isohexilo.

En una realización preferida, X es Cl.

En una realización, R_2 y R_3 son iguales en al menos dos apariciones. En una realización, R_2 y R_3 no son iguales en al menos dos apariciones. En una realización, R_2 y R_3 son iguales en las cuatro apariciones.

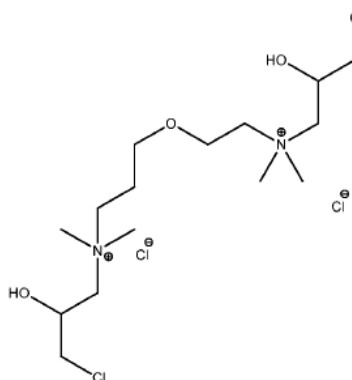
En una realización, el compuesto de éter de Fórmula I es simétrico. En otras palabras, ambas apariciones de R_1 son las mismas, ambas apariciones de R_2 son las mismas, ambas apariciones de R_3 son las mismas, y ambas apariciones de X son las mismas. Un ejemplo no limitante de esta realización son los productos de reacción de Bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter y epiclorhidrina:

5



Cloruro de N,N'-(oxibis(etano-2,1-diil))bis(3-cloro-2-hidroxi-N,N-dimetilpropan-1-amino)

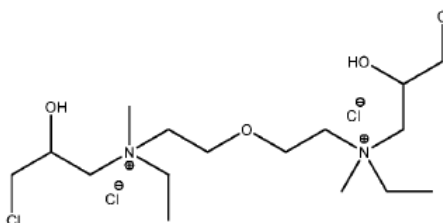
10 En una realización, el compuesto de éter de Fórmula I es asimétrico. En otras palabras, al menos uno de los siguientes: las dos apariciones de R_1 no son las mismas, las dos apariciones de R_2 no son las mismas, o las dos apariciones de R_3 no son las mismas. En una realización, cuando R_1 es $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ en su primera aparición, es diferente de $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ en su segunda aparición. Un ejemplo no limitante de esta realización es la reacción de epiclorhidrina con 3-(2-(dimetilamino)etoxi)-N,N-dimetilpropan-1-amina para producir cloruro de 3-cloro-N-(3-(2-((3-cloro-2-hidroxi)propil)dimetilamonio)etoxi)propil)-2-hidroxi-N,N-dimetilpropan-1-aminio.



15

Cloruro de 3-cloro-N-(3-(2-((3-cloro-2-hidroxi)propil)dimetilamonio)etoxi)propil)-2-hidroxi-N,N-dimetilpropan-1-aminio

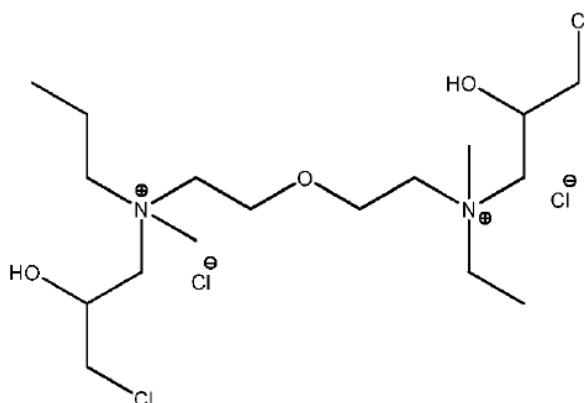
Otro ejemplo no limitante de esta realización es la reacción de epiclorhidrina con 2,2'-oxibis(n-etil-N-metiletanamina) para producir N,N'-(oxibis(etano-2,1-diil))bis(3-cloro-N-etil-2-hidroxi-N-metilpropan-1-aminio)



20

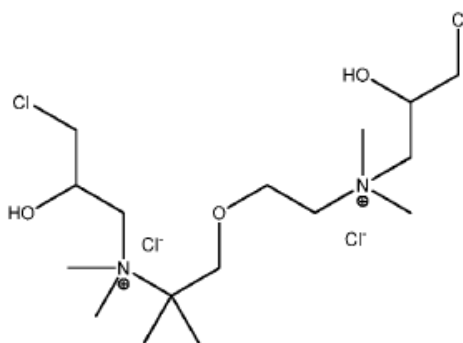
N,N'-(oxibis(etano-2,1-diil))bis(3-cloro-N-etil-2-hidroxi-N-metilpropan-1-aminio)

Otro ejemplo no limitante de esta realización es la reacción de epiclorhidrina con N-(2-(2-(etil(metil)amino)etoxi)etil)-N-metilpropan-1-amina para producir cloruro de 3-cloro-N-(2-(2-((3-cloro-2-hidroxi)propil)(etil)(metil)amonio)etoxi)etil)-2-hidroxi-N-metil-N-propilpropan-1-aminio.



Cloruro de 3-cloro-*N*-(2-(2-((3-cloro-2-hidroxiopropil)(etil)(metil)amonio)etoxi)etil)-2-hidroxi-*N*-metil-*N*-propilpropan-1-aminio

- 5 Otro ejemplo no limitante de esta realización es la reacción de epiclorhidrina con 1-(2-(dimetilamino)etoxi)-*N,N*,2-trimetilpropan-2-amina para producir cloruro de 3-cloro-*N*-(2-(2-((3-cloro-2-hidroxiopropil)dimetilamonio)-metilpropoxi)etil)-2-hidroxi-*N,N*-dimetilpropan-1-aminio.



Cloruro de 3-cloro-*N*-(2-(2-((3-cloro-2-hidroxiopropil)dimetilamonio)-metilpropoxi)etil)-2-hidroxi-*N,N*-dimetilpropan-1-aminio

- 10 En uso, los presentes agentes fijadores de tinte encuentran uso en métodos de tratamiento de tejidos, que comprenden aplicar al tejido el agente fijador de tinte.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de algunas realizaciones de la presente invención.

Ejemplo 1 (preparación, no parte de la invención)

- 15 Se hizo reaccionar bis[2-*N,N*-dimetilamino]etiléter con Epiclorhidrina. La diamina y el agua destilada se mezclan (10,84 g de diamina (0,07 mol)/23,12 g de agua), y el pH se ajusta a 8,5 con ácido clorhídrico concentrado. La temperatura se ajusta a 25°C, y durante un periodo de tiempo de 60 minutos se añade Epiclorhidrina al 99,9% (20,84 g (0,22 mol)). La temperatura se mantiene a 25°C durante 2 horas, después se sube a 50°C durante 2 horas. El pH se baja a <2,0 con ácido clorhídrico concentrado y se aumenta la temperatura a 70°C durante 1 hora. Luego se enfría la
20 reacción y se ajusta el pH a 4-6 con solución de NaOH al 50% después de que la temperatura caiga por debajo de 50°C. Se realiza una extracción con cloruro de metileno siete veces (1 vol.:1 vol.), el cloruro de metileno se elimina después de manera convencional. Los sólidos activos del Lote 1 fueron del 39,4%.

La ¹³C RMN del producto confirmó la formación de cloruro de *N,N'*-(oxibis(etano-2,1-diil))bis(3-cloro-2-hidroxi-*N,N*-dimetilpropan-1-aminio), en adelante denominado como Lote 1.

- 25 Ejemplo 2

Para el análisis de color, las muestras de algodón se trataron con una composición sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 1 (Lote 1) y un comparativo (CR-2000 disponible en The Dow Chemical Company).

Los niveles de tratamiento fueron aproximadamente los mismos en una base molar. Se hizo reaccionar el algodón con cada compuesto en una cantidad aproximadamente equimolar en comparación con un tratamiento con 50 g/l de CR-2000 que usa una máquina de teñido Ahiba IR. Se usó una cantidad equimolar de hidróxido sódico en relación con el compuesto quat y una cantidad catalítica adicional de 0,2 moles de NaOH por mol de algodón (en base a 162 g/mol de monómero pm). Las reacciones con algodón se realizaron a 70°C durante una hora con una relación de licor de 8:1. Las muestras tratadas se sumergieron en un matraz de agua, un matraz de 1 g/l de ácido acético y un matraz final de agua antes de secarse en un horno a 50°C. La cantidad de hidróxido sódico usada fue suficiente para epoxidar la clorhidrina presente y una cantidad adicional de un catalizador para activar algunos de los grupos hidroxilo en la celulosa.

El algodón tratado de cada candidato se analizó para determinar el porcentaje de nitrógeno usando un Analizador Nitrogen LECO® y un método (Formulario LECO N°. 203-821-140, "Carbon and Nitrogen in Textile, Fabric, and Cotton", 08/10 Rev. 2). El grado teórico de sustitución ("Theo DS") son los moles de reactivo divididos por los moles de unidades de monómero de anhidroglucosa en el algodón. La Theo DS para el CR-2000 fue 0,226, y la DS Teo para el Lote 1 fue 0,223. El porcentaje de nitrógeno (% de N) se determinó analizando una muestra en el Analizador de Nitrógeno LECO®. El % N para CR-2000 fue 0,135, y el % N para el Lote 1 fue 0,242.

Las muestras tratadas se tiñeron luego con 1,7 g/l de Rojo Ácido 1. Las muestras de algodón tratado se tiñeron en la máquina de teñir Ahiba IR a 80°C durante 20 minutos con un tiempo de rampa de 4°C/minuto. El algodón teñido se lavó con agua del grifo un total de tres veces. El primer lavado es a 30°C durante 10 minutos seguido dos lavados calientes a 80°C durante 10 minutos cada uno. Las muestras se secaron durante toda la noche en un horno a 50°C. Las muestras secas se analizaron mediante un Espectrofotómetro Hunter Lab MiniScan EZ (Modelo 4500 L) para determinar el L*, a* y b*. Los valores de color para cada muestra se muestran en la TABLA 1:

TABLA 1

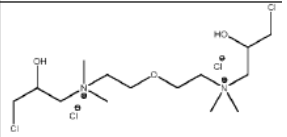
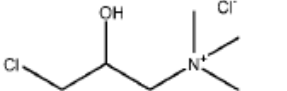
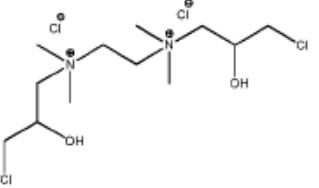
	L*	a*	b*
(Comparativo) CR-2000 tratado	39,58	57,89	24,25
Lote 1 tratado	34,54	53,61	28,58

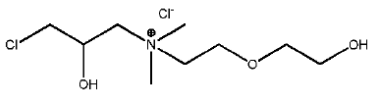
El Lote 1 tenía un tono de rojo más intenso en comparación con el CR-2000 como lo indica el valor L* más bajo, que indica la claridad del color (0 es negro y 100 es blanco).

Ejemplo 3

Para el análisis de la eficacia de la reacción de tinción, las muestras de algodón se trataron con las composiciones descritas en la TABLA 2:

TABLA 2

	Estructura	% N	DS real	DS Teo	RE
Lote 1		0,140	0,0068	0,044	15,3%
Comparativo CR-2000		0,058	0,0040	0,046	8,6%
Comparativo Cloruro de N ¹ ,N ² -bis(3-cloro-2-hidroxipropil)-N ¹ ,N ¹ ,N ² ,N ² -tetrametiletano-1,3-diamino		0,078	0,0031	0,045	7,0%

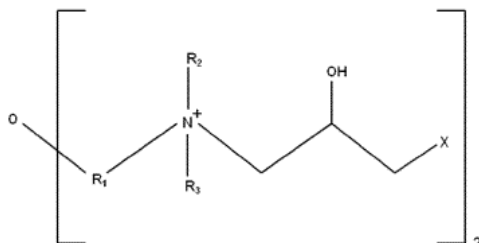
Comparativo					
Cloruro de 3-cloro-2-hidroxi-N-(2-(2-hidroxietoxi)etil)-N,N-dimetilpropan-1-aminio		0,061	0,0043	0,045	9,7%

La cantidad de cada reactivo usado en la Tabla 2 se ajustó para que fuera equivalente a aproximadamente 0,045 moles por mol de algodón (DS teórico). Se usó el protocolo de tratamiento sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 2, incluido el tinte. Lo sorprendente es que, si bien el éter comparativo y las aminas cuaternarias comparativas (monoamina o di-amina) funcionaron de manera bastante equivalente, el Lote 1 (un éter que une dos aminas) funcionó dramáticamente mejor.

“RE” significa eficacia de reacción y se calcula dividiendo el grado real de sustitución por el grado teórico de sustitución. DS real significa el grado real de sustitución y es el mol de reactivo que reacciona en los moles de algodón. DS teórico significa el grado teórico de sustitución y es el mol de reactivo que *intenta* reaccionar en los moles de algodón.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar un tejido, que comprende aplicar al tejido un agente fijador de tinte, que comprende un compuesto de éter de fórmula I:



(I)

5 en donde,

R₁ es, independientemente en cada aparición, alquilo C1-C6;

R₂ y R₃ son, independientemente en cada aparición, alquilo C1-C6 sustituido opcionalmente; y

X es, independientemente en cada aparición, Cl, Br, o I.

10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, con la condición de que, cuando R₁ es -CH₂CH₂- en su primera aparición, es distinto de -CH₂CH₂- en su segunda aparición.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₂ y R₃ son iguales en al menos dos apariciones.

4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₂ y R₃ son iguales en las cuatro apariciones.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₂ y R₃ no son iguales en al menos dos apariciones

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de éter de fórmula I es simétrico.

15 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de éter de fórmula I es asimétrico.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde X es Cl.