



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 981**

51 Int. Cl.:

C07C 69/68 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

D06P 1/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02702660 .8**

86 Fecha de presentación : **06.03.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1370511**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

54

Título: **Productos de condensación de ácidos hidroxicarboxílicos y glicoles o glicerol.**

30

Prioridad: **08.03.2001 CH 42801/01**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73

Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building, Wickhams Cay
P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72

Inventor/es: **Heller, Jürg**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Productos de condensación de ácidos hidroxicarboxílicos y glicoles o glicerol.

5 La invención se refiere al uso de productos de reacción de glicoles, diglicoles o glicoles superiores y también glicerol con ácidos α -hidroxicarboxílicos como donantes de ácido y para controlar el pH en procedimientos de tratamiento de materiales textiles.

10 Los procedimientos de tratamiento de materiales textiles alcanzan generalmente un tratamiento uniforme de las fibras textiles empleando gradientes de pH y/o temperatura en lugar de condiciones constantes. Especialmente, el empleo de un gradiente de pH demanda una aportación económica incrementada en la tecnología del procedimiento, ya que, por ejemplo, ha de dosificarse continuamente ácido para disminuir el pH. Por lo tanto, existen procedimientos en la técnica anterior en los que, para evitar la adición dosificada de ácido, por ejemplo, se añade un agente que libera la cantidad requerida de ácido incrementalmente con o sin incremento de temperatura.

15 La Patente CH 669882 utiliza productos de reacción de óxido de etileno con ácido fórmico y de etilenglicol con ácido fórmico y formiato de isopropilo como donantes de ácido. La Patente de EE.UU. 4568351 describe productos de reacción de ácido fórmico o ácidos β -hidroxicarboxílicos con óxido de etileno para usar como donantes de ácido.

20 Los compuestos añadidos se hidrolizan durante la operación de acabado de materiales textiles y hacen posible disminuir el pH de un licor por etapas. En procedimientos de teñido, por ejemplo, el uso de los agentes mencionados anteriormente permite una fijación lenta y uniformemente progresiva, por lo que se alcanza un teñido más uniforme.

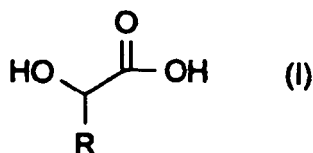
25 La Patente JP 3083403 describe productos de condensación de ácidos dicarboxílicos substituidos con hidroxilo con alquilenglicoles que son útiles como agentes igualadores en procedimientos de teñido para fibras de poliamida. US 3600121 describe ésteres de ácidos alquilcarboxílicos y polietilenglicol como agentes retardantes para la coloración uniforme de fibras celulósicas. GB-A-2302882 describe el uso de diglicolato de etilenglicol con una relación molar de etilenglicol a ácido glicólico de 1:2 para regular el pH en un procedimiento de teñido de fibras de poliamida. US-A-2.573.701 describe la preparación de glicolilglicolato de dietilenglicol haciendo reaccionar 0,5 moles de dietilenglicol con 3 moles de glicolato de metilo bajo catálisis ácida.

30 Una variable importante para determinar la eficacia de los productos usados como donantes de ácido y compuestos tamponadores es el índice de hidrólisis. El índice de hidrólisis se determina como un parámetro característico en el análisis de grasas. El índice de hidrólisis se define como la cantidad de hidróxido potásico en miligramos (mg) necesaria para neutralizar los ácidos grasos esterificados y no esterificados contenidos en 1 g de grasa. El índice de hidrólisis es así una medida de la cantidad de ácido que puede liberarse de un éster mediante hidrólisis completa. Por consiguiente, el índice de hidrólisis también debe ser determinante para la trayectoria de la curva de pH durante una operación de acabado de materiales textiles.

40 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que el uso de compuestos de la reacción de un ácido α -hidroxicarboxílico que se ajusta a la fórmula general (I) con un glicol, diglicol o glicoles superiores que se ajustan a la fórmula general (II) o con glicerol en una relación molar de más de 2:1 conduce a una trayectoria inesperada de la curva de pH. Particularmente beneficiosos aquí son los productos de condensación de un diglicol o glicol superior con un ácido α -hidroxicarboxílico en una relación molar de menos de 1:2, preferiblemente 1:3 ó 1:4. Puesto que tales productos de condensación son mezclas generalmente estadísticas, la relación molar no tiene que ser necesariamente una relación entera.

Ácidos α -hidroxicarboxílicos útiles se ajustan a la fórmula general (I)

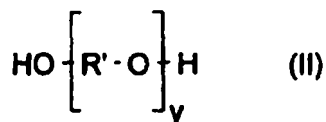
50



55

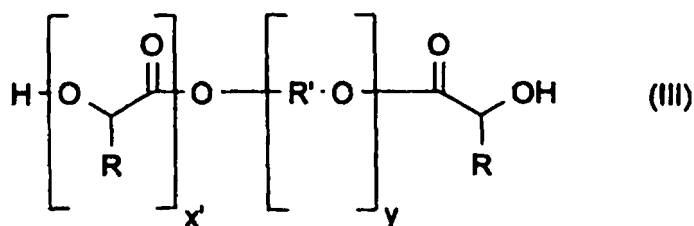
60 donde R es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-3} , preferiblemente metilo. La condensación de los mismos con glicoles, diglicoles o glicoles superiores adecuados de la fórmula general (II)

60



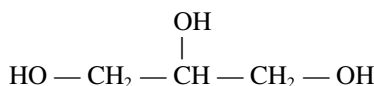
65

donde R' es alquileo C₁₋₄, preferiblemente etileno, e y no es menor que 1, preferiblemente de 1 a 5, especialmente 1 ó 2, proporciona ésteres (poli)glicólicos de ácido (poli)hidroxicarboxílico de la fórmula general (III)

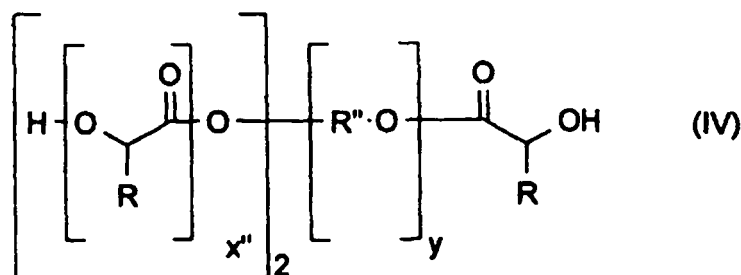


donde R, R' e y son cada uno como se definen anteriormente y x' es de >1 a 5. En compuestos preferidos, R es un grupo metilo, R' es etileno, x' es de >1 a 3 e y es de 1 a 3. Se da preferencia particular a compuestos en los que x' es de 1,5 a 2 e y es 1 ó 2.

La condensación de ácidos α-hidroxicarboxílicos adecuados de la fórmula general (I) con glicerol



proporciona ésteres glicerílicos de ácido (poli)hidroxicarboxílico de la fórmula general (IV)



donde R es como se define anteriormente, el radical R'' es un radical glicerol, x'' es de >0,5 a 2,5, preferiblemente de >0,5 a 1, e y es 1. Lo que es decisivo es la relación de y a x'', de modo que en principio también es posible que solo dos grupos hidroxilo del glicerol o los tres grupos hidroxilo se esterifiquen con números diferentes de ácidos α-hidroxicarboxílicos. x'' ha de entenderse como el valor medio del número de ácidos α-hidroxicarboxílicos condensados. Para una relación molar de más de 1:2 para glicerol a ácido α-hidroxicarboxílico, x'' es por lo tanto >0,5.

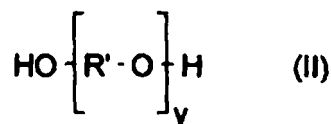
Los compuestos se preparan mediante métodos conocidos. Por ejemplo, los compuestos de la fórmula (III) pueden obtenerse mediante reacción de x' + >1 moles de un ácido α-hidroxicarboxílico que se ajusta a la fórmula (I) con 1 mol del glicol, diglicol o glicol superior correspondiente de la fórmula (II). Si es necesario, los productos de reacción pueden purificarse después del aislamiento.

Los compuestos de la fórmula (IV) pueden obtenerse mediante reacción de 2x'' + >1 moles de un ácido α-hidroxicarboxílico que se ajusta a la fórmula (I) con 1 mol de glicerol.

Debido a su grado superior de ramificación, los productos de condensación de glicerol obtenidos tienen una viscosidad superior que los correspondientes productos de condensación glicólicos.

El índice de hidrólisis, que debe ser útil como una medida de la acidez de los ésteres, inesperadamente no se correlaciona con la eficacia molar como un donante de ácido en el caso de los productos de condensación de acuerdo con la invención. Por el contrario, se encontró sorprendentemente que los productos de condensación que tienen una relación molar menor que 1:2 son más eficaces que productos de condensación de la técnica anterior que tienen una relación molar de 1:1 en términos de la cantidad molar usada. Los compuestos de acuerdo con la invención son por consiguiente inmensamente beneficiosos económicamente.

La invención proporciona así productos de condensación de un glicol, de un diglicol o de un glicol superior de fórmula general (II)



donde R' es alquileo C₁₋₄ e y no es menor que 1, con ácido glicólico, en donde la relación molar es menor que 1:2, y con la condición de que se excluya el glicolilglicolato de dietilenglicol, HOCH₂CO₂CH₂CO₂(CH₂CH₂O)₂COCH₂OCOCH₂OH.

Esta negación debe evitar el solapamiento accidental con la descripción de US-A-2.573.701.

Se prefieren productos de condensación en los que R' es etileno e y es de 1 a 5. Se prefiere especialmente un valor para y de 1 ó 2.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser útiles como donantes de ácido en procedimientos de acabado de materiales textiles sin incrementar significativamente la inversión de la tecnología de procesamiento. Los compuestos de acuerdo con la invención se hidrolizan en el transcurso del procedimiento de acabado de materiales textiles y permiten el procesamiento con pH variable a temperaturas constantes o variables. Generalmente, los compuestos mencionados anteriormente se usan para disminuir incrementalmente el pH de un licor. Pero también pueden usarse para estabilizar el pH en licores ácidos en los que el pH de otro modo ascendería en el transcurso de la operación de tratamiento.

Más particularmente, los compuestos de acuerdo con la invención también son útiles para minimizar los cambios en el pH del licor. Esto es particularmente ventajoso cuando el agente de tratamiento de materiales textiles o el tinte es inestable a tales cambios.

El uso como un donante de ácido y un agente para controlar el pH en operaciones de tratamiento de materiales textiles es particularmente ventajoso en procedimientos de teñido para materiales textiles hechos de fibras naturales, sintéticas y semisintéticas. Especialmente, son de importancia las operaciones de tratamiento bajo condiciones débilmente alcalinas o ácidas con pH constante o variable.

Materiales textiles naturales útiles incluyen poliamidas, tales como, por ejemplo, lana o combinaciones de fibras naturales y poliamidas sintéticas, por ejemplo nailon. Materiales textiles naturales útiles incluyen además fibras celulósicas, por ejemplo algodón, materiales textiles semisintéticos, por ejemplo acetatos de celulosa, y también mezclas de los mismos.

Materiales textiles completamente sintéticos útiles incluyen poliésteres aromáticos lineales, por ejemplo poli(tereftalatos de etileno), especialmente los productos de condensación de ácido tereftálico con glicoles o con 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, también policarbonatos, por ejemplo de α,α -dimetil-4,4'-dihidroxidifenilmetano y fosgeno, y también poli(cloruros de vinilo), poliacrilonitrilos y poliamidas.

Los materiales textiles pueden estar presentes en cualquier forma convencional, por ejemplo como fibras, hilos, telas, materiales textiles tejidos o no tejidos.

Los compuestos de la fórmula general (V) pueden usarse como tales o en la forma de una preparación junto con emulsionantes y/o dispersantes.

Se da preferencia a usar los compuestos en concentraciones de 0,1 a 5 g/l, de forma particularmente preferible de 0,5 a 1 g/l.

Procedimientos de tratamiento de materiales textiles para los propósitos de la presente invención son en el sentido más amplio procedimientos de teñido, impresión y abrillantamiento y también todos los procedimientos de acabado en los que el pH tiene una influencia sobre el efecto del procedimiento. Los procedimientos en cuestión pueden ser continuos o discontinuos.

Los procedimientos de teñido pueden utilizar colorantes ácidos, colorantes de complejos metálicos, colorantes reactivos, colorantes básicos y colorantes dispersos junto con los compuestos y procedimientos de acuerdo con la invención.

Intervalos de temperatura preferidos son de 20 a 140°C, especialmente de 70-100°C.

Intervalos de pH preferidos están entre 5 y 10 al comienzo del procedimiento y entre 3 y 7 al final del procedimiento. Dependiendo de la cantidad del compuesto usada, el pH puede mantenerse constante o reducirse incrementalmente. Los compuestos de acuerdo con la invención pueden añadirse todos de una vez o incrementalmente en el transcurso del procedimiento. Un licor alcalino puede ajustarse con agentes conocidos, por ejemplo solución acuosa de hidróxido sódico, carbonato sódico, bórax, acetato sódico o amoníaco, al principio del procedimiento.

ES 2 267 981 T3

Ejemplos

Ejemplo de Preparación 1

5 (Comparativo)

Se calientan 462 g de ácido láctico (78%), 248 g de etilenglicol y 2 g de ácido sulfúrico hasta una temperatura interna de 115°C bajo presión reducida y se agitan a esa temperatura y bajo presión reducida durante 3 horas hasta que la formación de destilado ha cesado virtualmente.

10

Esto proporciona un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 406.

Ejemplo de Preparación 2

15 (Comparativo)

El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 231 g de ácido láctico (78%) con 212 g de dietilenglicol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 286.

20 Ejemplo de Preparación 3

(Comparativo)

25 El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 462 g de ácido láctico (78%) con 124 g de etilenglicol. El poliéster obtenido es 415 g de un líquido amarillo que tiene una viscosidad de 1,4 Pas, un índice de hidrólisis de 529 y un M_w de 279.

Ejemplo de Preparación 4

30 (Comparativo)

35 Se calientan 600 g de ácido láctico (78%), 81 g de etilenglicol y 1 g de ácido sulfúrico hasta una temperatura de 115°C bajo presión reducida y se agitan a esta temperatura bajo presión reducida durante 4 horas, durante las cuales se separan 220 g de destilado incoloro. Esto proporciona 460 g de un líquido viscoso amarillo (viscosidad 25 Pas) que tiene un índice de hidrólisis de 615 y un M_w de 472.

Ejemplo de Preparación 5

40 El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 231 g de ácido láctico (78%) con 106 g de dietilenglicol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 439 y un M_w de 276.

Ejemplo de Preparación 6

45 Se calientan 231 g de ácido láctico (78%), 53 g de dietilenglicol y 0,5 g de ácido sulfúrico hasta una temperatura interna de 115°C bajo presión reducida y se agitan a esa temperatura bajo presión reducida durante 3 horas, durante las cuales se separan 84 g de agua. Esto proporciona 200 g de un líquido viscoso amarillo que tiene una viscosidad de 5 Pas, un índice de hidrólisis de 560 y un M_w de 441.

Ejemplo de Preparación 7

50

El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 565 g de ácido glicólico (70%) con 162 g de etilenglicol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 600 y un M_w de 300.

Ejemplo de Preparación 8

55

El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 565 g de ácido glicólico (70%) con 81 g de etilenglicol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 707 y un M_w de 373.

Ejemplo de Preparación 9

60

El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 565 g de ácido glicólico (70%) con 276 g de dietilenglicol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 502 y un M_w de 257.

Ejemplo de Preparación 10

65

El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 565 g de ácido glicólico (70%) con 138 g de dietilenglicol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 636 y un M_w de 370.

ES 2 267 981 T3

Ejemplo de Preparación 11

(Comparativo)

- 5 El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 231 g de ácido láctico (78%) con 184 g de glicerol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 335, un M_w de 246 y una viscosidad de 6 Pas.

Ejemplo de Preparación 12

- 10 El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 231 g de ácido láctico (78%) con 92 g de glicerol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 452, un M_w de 319 y una viscosidad de 28 Pas.

Ejemplo de Preparación 13

- 15 El Ejemplo 1 se repite para hacer reaccionar 231 g de ácido láctico (78%) con 61 g de glicerol para proporcionar un poliéster que tiene un índice de hidrólisis de 520, un M_w de 374 y una viscosidad de 65 Pas.

Ejemplos de uso

- 20 Se llevaron a cabo los siguientes experimentos para probar la eficacia de los productos de condensación individuales como donantes de ácido:

- Una cierta cantidad de los compuestos preparados de acuerdo con los Ejemplos de Preparación 1-8 se disolvió en 1 litro de agua desmineralizada junto con 50 mg de carbonato sódico, siendo el pH resultante aproximadamente 10.
- 25 La cantidad de los productos experimentales se eligió de modo que su concentración en la solución correspondiera a un índice de hidrólisis de 425/1. Esto fue seguido por calentamiento a una velocidad de 1°C/min desde 30°C hasta el punto de ebullición durante 70 minutos. Durante este período, se midió el pH de la solución. El pH al alcanzar el punto de ebullición se presenta en los siguientes experimentos de uso como una medida de la eficacia del compuesto.

- 30 Ejemplo de Uso A

- Usando 0,69 g del producto del Ejemplo de Preparación 4, se alcanzaba un pH final de 4,7. Usando 0,80 del producto del Ejemplo de Preparación 3, se alcanzaba un pH final de 5,1. Usando 1,05 g de un producto de condensación preparado de forma similar de ácido láctico y etilenglicol en una relación molar de 1:1 de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 1, el pH solo disminuía hasta 5,6.
- 35

Ejemplo de Uso B

- Usando 0,76 g del producto del Ejemplo de Preparación 6, se alcanzaba un pH final de 4,8. Usando 0,97 del producto del Ejemplo de Preparación 5, se alcanzaba un pH final de 5,4. Usando 1,49 g de un producto de condensación preparado de forma similar de ácido láctico y dietilenglicol en una relación molar de 1:1 de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 2, el pH solo disminuía hasta 5,8.
- 40

Ejemplo de Uso C

- Usando 0,60 g del producto de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 8, se alcanzaba un pH final de 4,0. Usando 0,71 del producto de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 7, se alcanzaba un pH final de 4,3.
- 45

Ejemplo de Uso D

- Usando 0,71 g del producto de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 10, se alcanzaba un pH final de 4,3. Usando 0,85 del producto de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 9, se alcanzaba un pH final de 4,7.
- 50

Ejemplo de Uso E

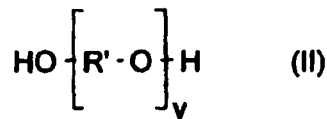
- Usando 0,82 g del producto de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 13, se alcanzaba un pH final de 4,9. Usando 0,94 del producto de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 12, se alcanzaba un pH final de 5,0. Usando 1,27 g del producto de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 11, el pH solo disminuía hasta 5,5.
- 55

60

65

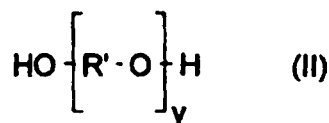
REIVINDICACIONES

1. Uso de un producto de condensación de un glicol, un diglicol o un glicol superior de la fórmula general (II) o glicerol



donde R' es alquileo C₁₋₄ e y no es menor que 1,

con un ácido α-hidroxicarboxílico de la fórmula general (I)



donde R es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₃, en una relación molar de menos de 1:2, como un donante de ácido en procedimientos de acabado de materiales textiles.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque R' es etileno e y es de 1 a 5.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque y es 1 ó 2.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque R es hidrógeno o metilo.

5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el diglicol es dietilenglicol y porque el ácido α-hidroxicarboxílico es ácido láctico.

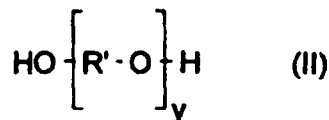
6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el procedimiento de acabado de materiales textiles es un procedimiento de teñido.

7. Uso de acuerdo la reivindicación 6, **caracterizado** porque los materiales textiles que han de teñirse son fibras de poliamida.

8. Uso de acuerdo la reivindicación 6, **caracterizado** porque el material textil que ha de teñirse es lana.

9. Procedimiento para regular el pH en procedimientos de acabado de materiales textiles, **caracterizado** por el uso de un producto de condensación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Producto de condensación de un glicol, de un diglicol o de un glicol superior de fórmula general (II)



donde R' es alquileo C₁₋₄ e y no es menor que 1,

con ácido glicólico,

caracterizado porque la relación molar es inferior que 1:2, y con la condición de que se excluya el glicolilglicolato de dietilenglicol, HOCH₂CO₂CH₂CO₂(CH₂CH₂O)₂COCH₂OCOCH₂OH.

11. Producto de condensación de acuerdo con la reivindicación 10, en el que R' es etileno e y es de 1 a 5.

12. Producto de condensación de acuerdo con la reivindicación 11, en el que y es 1 ó 2.