

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.com

EDIFICIO
CARRERA
BOGOTÁ

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 00042365 00000003

Folios: 2 (7) (1) 347-3611
(7) (1) 310-4995

Fecha (AMD): 2003-04-29 17:31:53

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 538 PETICION

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

TRÁMITE : 002

EVENTO : 001

ACTUACIÓN : 538

Referencia : Expediente No. 00-042.365

Asunto : Solicitud de patente para: PROCEDIMIENTO
DE TRATAMIENTO DE FIBRAS TEXTILES MEDIANTE
LA UTILIZACIÓN DE DERIVADOS TERPENICOS
POLIALCOXILADOS

Solicitante : RHODIA CHIMIE

Fecha de solicitud : 7 de junio de 2000

Publicada en : la Gaceta No. 521 del 30 de octubre de 2002

1. Yo, Emilio FERRERO, identificado como aparece al pie de mi firma, actuando como apoderado en el asunto de la referencia, atentamente, solicito se efectúe el examen de patentabilidad de la solicitud en referencia según lo establecido en el artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Para tal efecto presento junto con este escrito el recibo No. 03-27,651 por valor de \$335.000.00, que corresponde a la tasa fijada según lo dispuesto en la resolución No. 41687 del 24 de diciembre de 2002.

2. Ruego atentamente a la Señora Jefe se sirva ordenar que se anexe este recibo, para que se efectúe dicho examen y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, 29 ABR 2003
Señora Jefe,

EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

96
53

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00042365 00000003

Folios: 2

Fecha (AMD): 2003-04-29 17:31:53

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 538 PETICION

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 27.651
FECHA : ABRIL 22 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

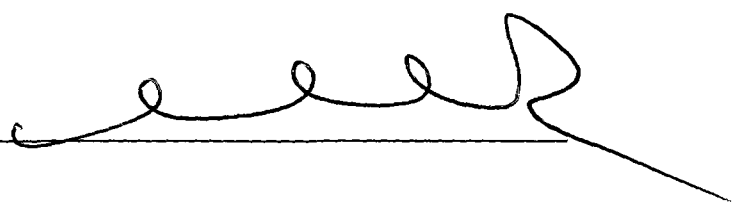
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	9005691	22/04/2003	23,079,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	335,000.00
		TOTAL :	\$ 335,000.00

SON: TRESCIENTOS TREINTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

96 12210 - 801 - 001 - 0

0.1235
EP 2 013 74 (2-02-1998)
United States Patent [19]

Kümmeler et al.



US006099594A

[11] **Patent Number:** **6,099,594**

[45] **Date of Patent:** **Aug. 8, 2000**

[54] **SIMULTANEOUS FINISH-STRIPPING AND DYEING OF SYNTHETIC FIBERS**

[75] **Inventors:** **Ferdinand Kümmeler; Klaus Walz; Michael Pirkotsch; Josef Pfeiffer**, all of Leverkusen; **Fritz Lesszinsky**, Bergisch Gladbach, all of Germany

[73] **Assignee:** **Bayer Aktiengesellschaft**, Leverkusen, Germany

[21] **Appl. No.:** **09/081,757**

[22] **Filed:** **May 20, 1998**

[30] **Foreign Application Priority Data**

May 26, 1997 [DE] Germany 197 21 906
Aug. 25, 1997 [DE] Germany 197 36 923

[51] **Int. Cl.⁷** **D06P 1/647; D06P 1/642; D06P 1/62; D06L 1/12**

[52] **U.S. Cl.** **8/598; 8/602; 8/611; 8/617; 8/907; 8/908; 8/913; 8/914; 8/904; 8/137; 8/137.5; 8/138**

[58] **Field of Search** **8/597, 598-602, 8/586, 611, 617, 907, 913, 914, 908, 904, 582, 137, 137.5, 138**

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,838,967 10/1974 Shepley et al. 8/111
4,715,863 12/1987 Navratil et al. 8/440
5,152,802 10/1992 Berger et al. 8/587
5,540,739 7/1996 Hannemann et al. 8/552

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

1519519 4/1965 Germany .
2 079 328 1/1982 United Kingdom .

OTHER PUBLICATIONS

Chemical Abstracts, vol. 81, No. 14, Oct. 7, 1974, Columbus, Ohio, US; abstract No. 79299, Namiki, Hiroshi et al: "Dyeing textile fabrics composed of polyester fiber" XP002117834, *Zusammenfassung* & JP 48 042274 B (Teijin Ltd.), Dec. 11, 1973.

Primary Examiner—Margaret Einsmann
Attorney, Agent, or Firm—Joseph C. Gil; Richard E.L. Henderson

[57] **ABSTRACT**

Synthetic fibers and synthetic fiber textile materials finished with mineral oil finishes, silicone oil finishes or both can be simultaneously stripped of these finishes and dyed in one liquor comprising as essential ingredients
a) anionic and/or amphoteric surfactants,
b) dyes, and
c) optionally further compounds selected from the group consisting of the nonionic surfactants, the terpene hydrocarbons/alcohols, sorbitol esters and their alkoxylates, fatty acid ethanolamides, alkylpolyglycosides and solvents.

The treatment is carried out at pH 4.0 to 7.5 at 80–110° C. and at a liquor ratio of 5:1 to 100:1.

7 Claims, No Drawings

SIMULTANEOUS FINISH-STRIPPING AND DYEING OF SYNTHETIC FIBERS

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a one-step process for simultaneously finish-stripping and dyeing synthetic fibers or synthetic fiber textile materials finished with mineral oil finishes, silicone oil finishes or both. This is accomplished by treating the fibers or textile materials with an aqueous liquor comprising as essential ingredients a) one or more surfactants selected from the group consisting of the anionic and amphoteric surfactants, b) one or more dyes and c) optionally one or more further compounds selected from the group consisting of the nonionic surfactants, the terpene hydrocarbons, the terpene alcohols and their esters with lower carboxylic acids, the sorbitol esters and their alkoxylates, the fatty acid ethanalamides, the alkylpolyglycosides and the solvents. This treatment is carried out in the pH range from 4.0 to 7.5, at final temperatures within the range of 80–110° C. and at a liquor ratio of 5:1 to 100:1.

Examples of synthetic fibers which can be treated according to the present invention are polyamide fibers, e.g., nylon-6 (Perlon and others) or nylon-6,6, polyester fibers, polyurethane fibers and others known to one of ordinary skill in the art, and their blends with each or one another and their blends with other fibers of vegetable and animal origin. The process of the present invention relates more particularly to fibers composed of polyamides and composed of polyurethanes and to their blends with each or one another and their blends with fibers of vegetable and animal origin, particularly preferably fibers composed of polyamide, polyurethane or polyamide/polyurethane blends. Synthetic fiber textile materials are twisted or otherwise textile-mechanically treated yarns and knits or wovens made thereof. For some applications, for example for the manufacture of socks, combined yarns are used, comprising, for example, a polyurethane fiber and a crimped or uncrimped polyamide fiber.

To improve the processing properties of fibers and yarns produced therefrom, they are provided with a finish, which is then also present on textile materials produced therefrom. In the case of synthetic fibers, the finish is frequently a mineral oil or a silicone oil. However, these oily finishes interfere with the dyeing of fibers, yarns and textile materials through pronounced spotting. Therefore, a mineral oil or silicone oil finish has to be removed by a wash prior to the dyeing process. Such a prewash is known in principle and is carried out in known apparatus. The disadvantage of this separate wash is firstly the time required (about 80–90 min for a wash), the need for separate equipment for this purpose, the personnel required for this separate process, the production of large additional wastewater quantities, which have to be disposed of, and energy requirements for the heating and cooling in this separate operation. The dyeing process cannot be carried out until after the wash, and it has to be carried out with renewed expenditure in terms of the resources mentioned.

SUMMARY OF THE INVENTION

It has now been found that it is possible to carry out the hitherto separate prewash and the dyeing process with one liquor at one and the same time if, as well as one or more dyes, the liquor used includes one or more surfactants selected from the group consisting of the anionic surfactants and amphoteric surfactants and also optionally one or more compounds selected from the group consisting of the nonionic surfactants, the terpene hydrocarbons, the terpene alcohols and their esters with lower carboxylic acids, the sorbitol esters and their alkoxylates, the fatty acid ethanalamides, the alkylpolyglycosides and the solvents.

The present invention accordingly provides a process for simultaneously finish-stripping and dyeing synthetic fibers or synthetic fiber textile materials finished with mineral oil finishes, silicone oil finishes or both, which comprises treating such synthetic fibers or synthetic fiber textile materials with an aqueous liquor comprising as essential ingredients

- a) one or more surfactants selected from the group consisting of the anionic and amphoteric surfactants,
- b) one or more dyes selected from the group consisting of the acid dyes, metal complex dyes and disperse dyes, and
- c) optionally one or more further compounds selected from the group consisting of the nonionic surfactants, the terpene hydrocarbons, the terpene alcohols and their esters with lower carboxylic acids, the sorbitol/mannitol esters and their alkoxylates, the fatty acid ethanalamides, the alkylpolyglycosides and the solvents

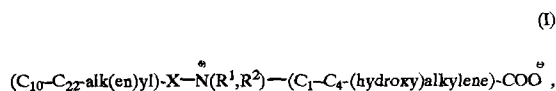
at a pH within the range from 4.0 to 7.5, at final temperatures in the range of 80–110° C. and at a liquor ratio of 5:1 to 100:1.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The process of the present invention accordingly involves dyeing finish-bearing synthetic fibers or textile materials produced therefrom. In this process, the removal of mineral oil or silicone oil finishes or both and the dyeing are effected in one liquor only. The process of the present invention is carried out under the below-specified conditions.

Suitable amphoteric surfactants for the process of the invention are amine oxides, betaines and sulfobetaines containing a C₁₀–C₂₂-hydrocarbyl radical or mixtures thereof.

Preferred amphoteric surfactants are betaines of the formula

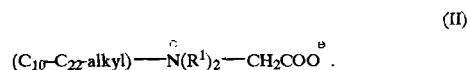


where

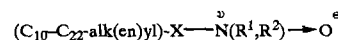
X is a single bond or the group —CO—NH—(C₂–C₃-alkylene)—, and

R¹ and R² are independently of each other hydrogen, methyl or hydroxyethyl.

These betaines include those of the formula



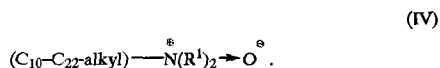
Of the amine oxides, preference is given to those of the formula



where

X, R¹ and R² are each as defined above.

Particularly preferred amine oxides are those of the formula



Specific examples of suitable betaines (II) are: dodecyl-dimethyl-betaine, cocoalkyl-dimethyl-betaine, tetradecyl-dimethyl-betaine, octadecyl-dimethyl-betaine, tallowalkyl-dimethyl-betaine, oleyl-dimethyl-betaine, cocoalkyl-bis-hydroxyethyl-betaine, stearyl-bis-hydroxyethyl-betaine, tallowalkyl-bis-hydroxyethyl-betaine.

Specific examples of suitable amine oxides (IV) are, for example, dodecyl-dimethyl-amine oxide, cocoalkyl-dimethyl-amine oxide, tetradecyl-dimethyl-amine oxide, octadecyl-dimethyl-amine oxide, tallowalkyl-dimethyl-amine oxide, oleyl-dimethyl-amine oxide, cocoalkyl-bis-hydroxyethyl-amine oxide, stearyl-bis-hydroxyethyl-amine oxide, tallowalkyl-bis-hydroxyethyl-amine oxide.

Suitable anionic surfactants are for example sulfation products of C_{10} - C_{22} -alkanols, -alkenols or their reaction products with 1-50 units of ethylene oxide (EO), preferably 1-40 units of EO. These sulfated products can be present as alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, amine or ethanolamine salts. Further anionic surfactants are soaps of C_{12} - C_{18} -fatty acids, mersolates and alkylbenzenesulfonic acids which are present in the form of the abovementioned salts. Further suitable anionic surfactants are polyether carboxylates of the formulae C_8 - C_{20} -alk(en)yl-(O-CH₂-CH₂)_x-O-CH₂-COO-M, where X is from 2-30, preferably from 3-10, and M is one equivalent of one of the abovementioned salt-forming cations.

Amphoteric and anionic surfactants of the abovementioned kind are widely used in the field of textile treatment and are known to one of ordinary skill in the art.

By using the aforementioned amphoteric and anionic surfactants and optionally the further compounds, it is possible to remove the mineral oil, silicone oil or mineral/silicone oil finishes on the abovementioned synthetic fibers or textile materials produced therefrom without interfering with the simultaneously conducted dyeing of the synthetic fibers or the textile materials. In fact, surprisingly, dyeings of high uniformity are obtained. Mineral oil finishes are frequently used in the case of polyamide and polyester fibers, whereas silicone oil finishes are frequently used in the case of polyurethane fibers. Mineral oils are for example paraffin oils within the viscosity range of 10-40 mPa.s; silicone oils are for example M-grade oils within the viscosity range of 3-100 mPa.s. It has been found that anionic surfactants remove mineral oil finishes preferentially, whereas amphoteric surfactants are better for the removal of silicone oil finishes. In the case of blend fabrics, for example polyamide/polyurethane or polyester/polyurethane, it is therefore possible to use mixtures of anionic and amphoteric surfactants.

The treatment liquor further comprises dyes, preferably acid dyes, metal complex dyes or disperse dyes. All these dyes are known to one of ordinary skill in the art and require no further elucidation.

The treatment liquor optionally comprises one or more further compounds selected from the group consisting of the nonionic surfactants, the terpene hydrocarbons, the terpene alcohols and their esters with lower carboxylic acids, for example C_1 - C_4 -carboxylic acids, preferably acetic acid, the sorbitol/mannitol esters and their alkoxyates, the fatty acid ethanolamides, the alkylpolyglycosides and the solvents.

Nonionic surfactants are for example alcohols, e.g., fat chemistry alcohols or oxo alcohols, or fat chemistry amines or carboxylic acids having 9-13 carbon atoms, which have

been reacted with 3-10 units of EO and optionally additionally with 2-5 units of propylene oxide (PO). Of these reaction products, the alcohols of the aforementioned number of carbon atoms are preferred. Such nonionic surfactants are known to the person of ordinary skill in the art and require no further elucidation.

A terpene hydrocarbon is for example limonene, orange terpene, α -terpinene, balsam terpene oil B, diterpene DS, diterpene B, diterpene A, limonene DL, piperitone, pine oil 70; as terpene alcohols and esters thereof with lower carboxylic acids there may be mentioned for example pineol, terpinyl acetate, terpineol. Sorbitol/mannitol esters are for example those with saturated or unsaturated C_{12} - C_{18} -fatty acids; their alkoxyates, for example with 2-40 units of EO and optionally 2-10 units of PO, are also possibilities.

Fatty acid ethanolamides have for example an alkyl radical of 12-18 carbon atoms. Alkylpolyglycosides have for example an alkyl radical of 8-12 carbon atoms. Possible solvents are for example isopropanol, methoxypropanol and other solvents known to the person of ordinary skill in the art.

A preferred polyether carboxylate is for example carboxymethylated emulsifiers composed of technical grade lauryl alcohol (C_{12} with fractions to C_{16}) with 4 to 8 mol of EO; preferred alkylpolyglycosides have 8-10 carbon atoms; preferred anionic surfactants are C_{12} - C_{18} -alkyl sulfates with 0-40 units of ethylene oxide. Preferred nonionic surfactants are C_9 - C_{13} -alcohols with 3-10 units of ethylene oxide. Preferred fatty acid ethanolamides are mixtures having alkyl radicals of 12-18 carbon atoms.

The treatment baths of the present invention utilize the following amounts of the compounds mentioned:

- anionic and/or amphoteric surfactants in an amount of 0.05-2 g/l of washing/dyeing liquor, preferably 0.1-1 g/l, in a weight ratio of 9:1-1:9 when both anionic and amphoteric surfactants are used;
- 0.01-1 g/l of one or more dyes for a wide range of different depth of shade, preferably 0.03-0.3 g/l;
- 0-1 g/l of anionic surfactant and/or 0-1 g/l of terpene hydrocarbons/terpene alcohols/their esters and/or 0-1 g/l of sorbitol ester/mannitol ester/their alkoxyates and/or 0-2 g/l of fatty acid ethanolamides and/or 0-1 g/l of alkylpolyglycosides and/or 0-2 g/l of solvent.

If ready-to-use mixtures/combinations of surfactants a) and further compounds c) are available, such mixtures/combinations may be used in an amount of 0.5 to 3 g per liter of liquor as well as the dyes.

Typical liquor batches on that basis are, then, for example (without dyes)

0.2 g/l	of amphoteric surfactant (I)	or	0.4 g/l	of alkylpolyglucoside
0.2 g/l	of anionic surfactant (I)		0.4 g/l	of anionic surfactant (I)
0.06 g/l	of limonene		0.2 g/l	of fatty acid monoethanolamide
0.06 g/l	of nonionic surfactant		balance	water
0.06 g/l	of solvent			
balance	water			

The treatment of the present invention of finish-bearing synthetic fibers or synthetic fiber textile materials for the purpose of effecting dyeing at the same time is carried out in the pH range from 4.0 to 7.5, at final temperatures within the range of 80-110° C. and at liquor ratios of 5:1 to 100:1, preferably 5:1 to 10:1. Customary apparatus is used, such as open-width washers, drum dyeing machines, cotton washers and cotton dyeing machines. The final temperatures are reached following heating from room temperature. Heating rates used range from 0.5 to 8° C./min.

Preferred combinations of surfactants a) and further compounds c) for use in the treatment liquor as well as the dye or dyes are:

- (i) betaines or amine oxides, anionic surfactants, one or more nonionic surfactants and with or without terpene hydrocarbons/alcohols and also with or without solvents, or
- (ii) betaines or amine oxides, anionic surfactants, one or more nonionic surfactants and with or without fatty acid ethanolamides.

EXAMPLES

Examples 1-41 and I-IV

Inventive combinations of surfactants a) and further compounds c) for simultaneous dyeing according to the present invention (preliminary experiments here, without dyes); the last column of the table reports the residual finish content (as petroleum ether (PE) extract) remaining after the liquor treatment of the present invention compared with untreated raw material. The raw material is socks composed of polyamide/polyurethane blend fiber. Examples I to IV utilize raw materials having different original finish contents, and the remaining finish content is reported. The reported compositions are concentrates with the reported parts as parts by weight or in % by weight. Each concentrate is used in an amount of 1 g/l of wash liquor.

Key to designations in tables:

Betaine 1=tallow-bis(hydroxyethyl)-betaine of the formula (II)

Surfactant A=cetylaminomethylphenol with 15 mol of EO
Surfactant B=C₁₂-C₁₈-alcohol with 3 0 mol of EO, sulfated, sodium salt

Surfactant C=mixture of i-tridecanol with 3 mol of EO and i-tridecanol with 9 mol of EO

Betaine 2=dimethyl cocoamine reacted with ClCH₂COONa to form betaine of formula (II)

Surfactant D=carboxymethylated lauryl alcohol with 11 mol of EO

Surfactant E=i-tridecyl alcohol with 4 mol of EO

Surfactant F=dodecylbenzenesulfonic acid, calcium salt (67 parts in 33 parts of n-butanol)

Surfactant G=carboxymethylated lauryl alcohol with 6 mol of EO

Surfactant H=dodecyl sulfate aminoethanol salt in cyclohexanol/methoxypropanol

Surfactant I=polyethersiloxane (Tegopren 5878 from Th. Goldschmidt)

Surfactant J=alkylpolyglycoside (continued after tables)

-continued

SOCK WASHING COMPOSITIONS

Example No.	made up of surfactants a) and further compounds c)	Socks PE extract
4	5.6 p of orange terpene, 16.7 p of betaine; 5.6 p of methoxypropanol, 16.7 of surfactant B, 5 p of lactic acid; 5.6 p of surfactant C, 44.8 p of H ₂ O	1.59
5	5.7 p of terpinyl acetate K, 17 p of betaine, 5.7 p of methoxypropanol, 17 p of surfactant B, 4 p of lactic acid, 5.7 p of surfactant C, 44.9 p of H ₂ O	1.41
6	5.8 p of alpha terpinene, 17.3 p of betaine, 5.8 p of methoxypropanol, 17.3 of surfactant B; 2.2 p of lactic acid, 5.8 p of surfactant C, 45.8 p of H ₂ O	1.36
7	5.7 p of balsam terpene oil B, 17.2 p of betaine, 5.7 p of methoxypropanol, 17.2 p of surfactant B, 2.5 p of lactic acid, 5.7 p of surfactant C, 46.0 p of H ₂ O	1.33
8	5.8 p of dipentene DS, 17.3 p of betaine, 5.8 p of methoxypropanol, 17.3 p of surfactant B, 2.2 p of lactic acid, 5.8 p of surfactant C, 45.8 p of H ₂ O	1.35
9	5.6 p of dipentene B, 16.7 p of betaine; 5.6 p of methoxypropanol, 16.7 p of surfactant B, 5 p of lactic acid, 5.6 p of surfactant C, 44.8 p of H ₂ O	1.35
10	5.8 p of dipentene A, 17.3 p of betaine, 5.8 p of methoxypropanol, 17.3 p of surfactant B, 2.2 p of lactic acid, 5.8 p of surfactant C, 45.8 p of H ₂ O	1.30
11	5.7 p of limonene DL, 17.2 p of betaine, 5.7 p of methoxypropanol, 17.2 p of surfactant B, 2.5 p of lactic acid, 5.7 p of surfactant C, 46.0 p of H ₂ O	1.26
12	5.7 p of orange oil terpene, 17.2 p of betaine, 5.7 p of methoxypropanol, 17.2 p of surfactant B, 2.5 p of lactic acid, 5.7 p of surfactant C, 46.0 p of H ₂ O	0.99
13	5.4 p of piperitone, 17 p of betaine, 5.4 p of methoxypropanol, 17 p of surfactant B, 7.6 p of lactic acid, 5.7 p of surfactant C, 43.1 p of H ₂ O	1.24
14	5.4 p of pine oil 70 C, 16.3 p of betaine, 5.4 p of methoxypropanol, 16.3 p of surfactant B, 7.8 p of lactic acid, 5.4 p of surfactant C, 43.4 p of H ₂ O	1.52
15	5.4 p of terpineol, 16.3 p of betaine, 5.4 p of methoxypropanol, 16.3 p of surfactant B, 7.8 p of lactic acid, 5.4 p of surfactant C, 43.4 p of H ₂ O	1.58
16	19.7 p of betaine 2, 5.9 p of methoxypropanol, 5.9 p of limonene, 17.6 p of surfactant B, 5.9 p of surfactant C, 45.0 p of H ₂ O	3.76
16a	19.7 p of betaine 2, 5.9 p of methoxypropanol, 5.9 p of limonene, 17.6 p of surfactant B, 5.9 p of surfactant C, 45.0 p of H ₂ O	1.58
16a	19.7 p of betaine 2, 5.9 p of methoxypropanol, 5.9 p of limonene, 17.6 p of surfactant B, 5.9 p of surfactant C, 45.0 p of H ₂ O	5.35
16a	19.7 p of betaine 2, 5.9 p of methoxypropanol, 5.9 p of limonene, 17.6 p of surfactant B, 5.9 p of surfactant C, 45.0 p of H ₂ O	2.08

SOCK WASHING COMPOSITIONS

Example No.	made up of surfactants a) and further compounds c)	Socks PE extract
I Raw material		2.42
1	2.6 p of lactic acid, 64 p of betaine, 8 p of methoxypropanol, 8 p of limonene, 16 p of surfactant A, 1.4 p of H ₂ O	1.66
2	1.3 p of lactic acid, 64 p of betaine, 8 p of methoxypropanol, 8 p of limonene, 1.6 p of surfactant A, 2.7 p of H ₂ O	1.76
3	17.6 p of limonene, 30.3 p of betaine, 10.1 p of methoxypropanol, 30.3 p of surfactant B, 1.6 p of lactic acid, 10.1 p of surfactant A	1.74

No.	Composition	g/l used	% PE extr.	% Si removed
55				pH 4.5/98° C. dye bath
17	50% of surfactant D, 50% of surfactant E	0.84 DAS	1.43	
18	50% of surfactant D, 50% of surfactant F	"	1.37	
19	41.7% of surfactant D, 41.7% of surfactant E, 13.3% of mineral oil (from Esso), 3.3% of polydimethylsiloxane	"	1.54	
20	50% of surfactant G, 50% of surfactant F	"	1.56	
21	50% of surfactant E, 50% of surfactant H	"	1.65	

-continued

No.	Composition	g/l used	% PE extr.	% Si removed
22	50% of surfactant I, 50% of surfactant H	"	1.35	
23	50% of surfactant J, 50% of surfactant H	"	1.22	
24	50% of surfactant D, 50% of surfactant F (repeat of No. 18)	"	1.56	
25	8% of sorbitan laurate, 8% of surfactant D, 4% of Na laurate, 8% of isopropanol, H ₂ O (72%)	"	1.66	
26	8% of sorbitan stearate, 8% of surfactant D, 4% of Na laurate, 8% of isopropanol, H ₂ O (72%)	"	1.53	
27	44.1% of surfactant E; 44.1% of surfactant H, 11.8% of techn. lauryl alcohol (C ₁₂ -C ₁₈)	"	1.71	
28	28.6% of sorbitan oleate, 28.6% of surfactant D, 14.3% of Na laurate, 28.6% of surfactant H	"	1.94	
29	30.8% of sorbitan oleate, 30.8% of surfactant K, 15.4% of Na laurate, 15.4% of surfactant L, 7.7% of isopropyl lactate	"	2.28	
30	50% of surfactant M, 50% of surfactant F	"	1.29	
31	66.7% of surfactant M, 33.3% of surfactant F (50% conversion of surfactant M)	"	1.40	
32	29.1% of sorbitan oleate, 29.1% of surfactant K, 14.5% of Na laurate, 18.2% of surfactant N, H ₂ O (9.1%)	"	1.76	
33	Surfactant M	"	1.50	
34	66.7% of surfactant M, 33.3% of surfactant F (62% conversion of surfactant M)	"	1.41	
35	80% of surfactant M, 20% of surfactant F	"	1.41	
			<u>pH 4.5/80° C. prewash</u>	
			2.45	
IV Raw material				
36	Octadecyldimethylamine oxide, 40% strength in isopropanol/H ₂ O	1	1.08	84
37	Lauryldimethylaminebetaine, demineralized, 22% strength in H ₂ O	1	1.4	67

-continued

No.	Composition	g/l used	% PE extr.	% Si removed
38	16.5% of lauryldimethylamine oxide/25% of surfactant L/58.5 % of H ₂ O	1	1.67	69
39	19.5% of octadecyldimethylaminebetaine/9.5% of isobutanol/3.2% of NaCl/57.8% mixture of H ₂ O/isopropanol	1	1.24	81
40	40% of surfactant O/40% of surfactant H/20% of surfactant P	1	1.61	86
41	20% of surfactant O/60% of surfactant H/20% of surfactant L	1	1.53	74
Surfactant K = Marlowet 1072				
Surfactant L = ethylhexyl alcohol with 6 mol of PO				
Surfactant M = carboxymethylated mixture (1:1) of lauryl alcohol with 5 mol of EO and with 7 mol of EO				
Surfactant N = nonyl/undecyl alcohol with 5 mol of EO and 5 mol of PO, respectively				
Surfactant O = Glucopon (65% strength)				
Surfactant P = C ₁₂ -C ₁₈ -fatty acid monoethanolamide				
DAS = detergent-active substance				

Example 42

Sock Dyeing (existing process)

Material: Polyamide/polyurethane

Machine: Drum dyeing machine (Dröll & Lohmann) with liquor injection and 700 liters liquor capacity

Liquor ratio: 10:1 on the basis of 70 kg of material.

Prewash:

1 g/l of surfactant N

1 g/l of calcined sodium carbonate

Starting temperature: 25° C.

Heating-up rate: 4° C./min

Maximum temperature: 80° C.

Treatment time: 15'

Liquor drainage

1st rinse bath at 40° C.

dropping/spinning down

2nd rinse bath at 40° C.

dropping/spinning down

Total time: 80-90 min

Dyeing

0.5 g/l	of defoamer mixture with mineral oil		
1 g/l	of tallowsulfonate, Na salt, with oleyl alcohol with 19 EO		
4%	of leveler composed of alkylaminomethylphenol with 15 EO and condensate of nonylphenol, formaldehyde and hexamethylenediamine with 60 mol of EO		
0.5 g/l	of monosodium phosphate		
0.25 ml/l	of acetic acid 80%		
0.004%	of Telon Yellow 3RL micro	or	A.Y. 240 or A.Y. 242 = Yellow A3RL
0.002%	of Telon Red FRL micro	A.R. 337	A.R. 299 = Rubine ASB
0.0021%	of Telon Blue BRL micro	A.B. 324	A.B. 264 = Blue AFN
Starting temperature: 25° C.			

-continued

Dyeing

Heating rate 1° C./min }
 Maximum temperature 98° C. } 73 min
 Dyeing time at 98° C.: 30 min, +30 min
 Cooling, dropping, rinsing, possible after treatment for fastness improvement, finishing.
 Total time: 103-120 min

Example 43

Sock Dyeing (inventive process)

Material: Polyamide/polyurethane

Machine: Drum dyeing machine (Dröll & Lohmann) with liquor injection and 700 liters liquor capacity

Liquor ratio: 10:1 on the basis of 70 kg of material

Washing and dyeing (single bath)

1 g/l of inventive composition according to Example 16
 0.5 g/l of defoamer mixture with mineral oil
 1 g/l of tallowsulfonate, sodium salt with oleyl alcohol with 19 EO
 4% of leveler as in Example 42
 0.5 g/l of monosodium phosphate
 0.25 ml/l of acetic acid 80%
 0.004% of Telon Yellow 3RL micro
 0.002% of Telon Red FRL micro
 0.0021% of Telon Blue BRL micro

Starting temperature: 25° C.

Heating rate: 1° C./min

Maximum temperature: 98° C.

Dyeing time at 98° C.: 30 min, +30 min

Cooling, dropping, rinsing, possible aftertreatment for fastness improvement, finishing. Total time: 103-120 min; saving 80-90 min

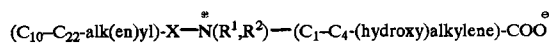
What is claimed is:

1. A process comprising simultaneously finish-stripping and dyeing finished synthetic fibers or finished synthetic fiber textile materials that have been finished with mineral oil finishes and/or silicone oil finishes with an aqueous liquor comprising

- a mixture of one or more anionic surfactants and one or more amphoteric surfactants,
- one or more dyes selected from the group consisting of acid dyes, metal complex dyes, and disperse dyes,
- optionally, one or more compounds selected from the group consisting of nonionic surfactants, terpene hydrocarbons, terpene alcohols, sorbitol/mannitol esters and alkoxylates thereof, fatty acid ethanolamides, and alkylglycosides, and
- optionally, solvents other than compounds of component (c), at a pH within the range of from 4.0 to 7.5, a final temperature in the range of from 80 to 110° C., and a ratio of liquor to finished synthetic fiber or finished synthetic fiber textile material of 5:1 to 100:1.

2. The process of claim 1 wherein the ratio of liquor to synthetic fiber or synthetic fiber textile material is from 5:1 to 10:1.

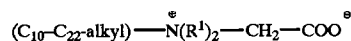
3. The process of claim 1 wherein the amphoteric surfactant is a betaine of the formula



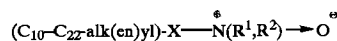
wherein

X is a single bond or the group $\text{---CO---NH---}(\text{C}_2\text{---C}_3\text{---alkylene})\text{---}$, and R^1 and R^2 are independently of each other hydrogen, methyl, or hydroxyethyl.

4. The process of claim 1 wherein the amphoteric surfactant is a betaine of the formula

wherein R^1 is hydrogen, methyl, or hydroxyethyl.

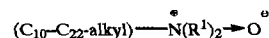
5. The process of claim 1 wherein the amphoteric surfactant is an amine oxide of the formula



wherein

X is a single bond or the group $\text{---CO---NH---}(\text{C}_2\text{---C}_3\text{---alkylene})\text{---}$, and R^1 and R^2 are independently of each other hydrogen, methyl, or hydroxyethyl.

6. The process of claim 1 wherein the amphoteric surfactant is an amine oxide of the formula

wherein R^1 is hydrogen, methyl, or hydroxyethyl.

7. The process of claim 1 wherein the aqueous liquor comprises a dye (b) and a combination of surfactants (a) and compounds (c) consisting essentially of

- a betaine or amine oxide, an anionic surfactant, and one or more nonionic surfactants; or
- a betaine or amine oxide, an anionic surfactant, one or more nonionic surfactants, and one or more components selected from the group consisting of terpene hydrocarbons, terpene alcohols, and solvents other than terpene hydrocarbons and terpene alcohols; or
- a betaine or amine oxide, an anionic surfactant, one or more nonionic surfactants, and a fatty acid ethanolamide.

* * * * *

103
75

012335

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 164 378**

51 Int. Cl.⁷: C07C 43/178

C07C 43/196

C08G 65/26

C11D 1/722

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **97952974.0**

86 Fecha de presentación: **22.12.1997**

87 Número de publicación de la solicitud: **0 950 043**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.1999**

54 Título: **Compuestos politerpénicos polialcoxilados, su procedimiento de preparación y su utilización como agentes antiespumantes.**

30 Prioridad: **20.12.1996 FR 96 15712**

73 Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
25, Quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex, FR

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.02.2002

72 Inventor/es: **Joye, Jean-Luc y**
Froute, Agnès

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.02.2002

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

DESCRIPCION

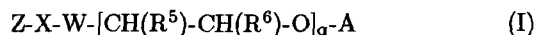
Compuestos politerpénicos polialcoxilados, su procedimiento de preparación y su utilización como agentes antiespumantes.

La presente invención tiene como objeto nuevos compuestos terpénicos polialcoxilados, su procedimiento de preparación y su utilización como agente antiespumante de medios acuosos espumantes, significando el término "terpénico" que el compuesto es "de origen terpénico".

Se conoce, gracias a la solicitud de patente internacional WO96/01245 que derivados terpénicos bicicloheptanos o bicicloheptenos polialcoxilados, cuyo grupo polialcoxi comprende una secuencia polioxietileno y/o una secuencia polioxipropileno, son agentes tensioactivos poco espumantes.

Ahora, se ha encontrado que derivados terpénicos bicicloheptanos o bicicloheptenos polialcoxilados cuyo grupo polialcoxi comprende al menos una secuencia polioxietileno y al menos dos secuencias polioxialquilenos superiores (especialmente secuencias polioxipropilenos), una de dichas secuencias polioxialquilenos superiores encontrándose en el extremo de la cadena de dichos derivados terpénicos polialcoxilados, no son solamente poco espumantes sino además presentan propiedades antiespumantes de excelentes resultados prácticos de medios acuosos espumantes.

Un primer objeto de la invención consiste en obtener nuevos compuestos terpénicos polialcoxilados de fórmula (I):



fórmula en la cual:

- el símbolo Z representa un radical biciclo[a,b,c]-heptenilo o biciclo[a,b,c]-heptilo, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo de C₁-C₆, preferentemente metilo,

siendo a, b y c de tal manera que:

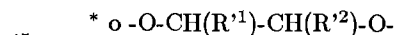
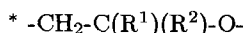
$$* a+b+c = 5,$$

$$* a = 2, 3 \text{ ó } 4,$$

$$* b = 1 \text{ ó } 2,$$

$$* c = 0 \text{ ó } 1.$$

- el símbolo X representa un grupo



siendo los símbolos R¹ y R² idénticos o diferentes y representan un grupo (ciclo)-alquilo o (ciclo)-alquenilo lineal o ramificado de C₁-C₆, especialmente metilo, o preferentemente un átomo de hidrógeno,

siendo los símbolos R'¹ y R'² idénticos o diferentes y representan un grupo (ciclo)-alquilo o (ciclo)-alquenilo lineal o ramificado de C₁-C₂₂, especialmente metilo, o preferentemente un átomo de hidrógeno,

- los símbolos R⁵ y R⁶ son diferentes, representando uno un átomo de hidrógeno y el otro un grupo (ciclo)-alquilo o (ciclo)-alquenilo lineal o ramificado de C₁-C₂₂, preferentemente metilo,

- q es un valor medio que puede valer de 1 a 30, preferentemente de 5 a 20,

- W representa un grupo polisequenciado constituido de secuencias diferentes -[B]_n- y -[C]_p-,

- B representando un grupo -CH(R³)-CH(R⁴)-O-, en el cual R³ y R⁴ son idénticos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un grupo de C₁-C₂₂ (ciclo)-alquilo o (ciclo)-alquenilo lineal o ramificado, preferentemente metilo, siendo R³ y R⁴ diferentes cuando uno de ellos representa el hidrógeno,

ES 2 164 378 T3

185
97

· C representando un grupo oxietilenado -CH₂-CH₂-O- (EO),

· siendo n un valor medio que puede valer de 1 a 10, preferentemente de 2 a 4

5 · siendo p un valor medio que puede valer de 1 a 100, preferentemente de 3 a 20

estando dicho grupo polisequenciado W unido al resto X por una de sus secuencias -[B]_n-

10 - A representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₆, un radical arilo o alquilarilo, un átomo de halógeno, un grupo -CH₂-CH(OH)R⁷, donde el símbolo R⁷ representa un radical alquilo lineal o ramificado o cíclico de C₁-C₂₂ o arilo, o un grupo elegido entre -SO₃M, -OPO₃(M)₂, -(CH₂)_a-COOM, -(CH₂)_b-SO₃M, valiendo a y b de 1 a 6, representando M un valor elegido entre H, Na, K, Li, N(RR'R''R''')⁺ donde los símbolos R, R', R'' y R''' son idénticos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado o cíclico de C₁-C₂₂ eventualmente hidroxilado.

15 Una representación de las cadenas principales de Z biciclo[a,b,c]hepténico no sustituido y biciclo[a,b,c]heptánico no sustituido se muestra en las figuras 1 y 2.

De una manera preferente, el símbolo Z representa un radical Z¹ o Z²,

20 * siendo Z¹ un radical

- biciclo[3.1.1]heptenilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 6 por al menos un radical alquilo de C₁-C₆, en particular por dos radicales metilo, estando dicho radical biciclo[3.1.1]heptenilo unido al resto X de fórmula -CH₂-C(R¹)(R²)-O-, por medio de su átomo de carbono en 2;

- o biciclo[2.2.1]heptenilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 7 con al menos un radical alquilo de C₁-C₆, en particular por dos radicales metilo, estando dicho radical biciclo[2.2.1]heptenilo unido al resto X de fórmula -CH₂-C(R¹)(R²)-O-, por medio de su átomo de carbono en 2 o en 3;

30 * siendo Z² un radical biciclo[2.2.1]heptilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 7 por al menos un radical alquilo de C₁-C₆, en particular por dos radicales metilo.

35 dicho radical biciclo[2.2.1]heptilo unido al resto X de fórmula-O-CH(R¹)-CH(R²)-O-, por medio de su átomo de carbono en 2 o en 3.

De una manera preferente, dichas secuencias [B]_n y [CH(R⁵)-CH(R⁶)-O]_q son secuencias polioxipropilenadas [PO]_n y [PO]_q.

40 De una manera particularmente preferente, el símbolo W representa un grupo bisecuenciado [B]_n-[C]_p, siendo la secuencia [B]_n una secuencia polioxipropilenada [PO]_n y siendo la secuencia [C]_p una secuencia polietilenada [EO]_p.

45 La presente invención tiene, más particularmente por objeto los nuevos compuestos terpénicos polialcoxilados de fórmula:



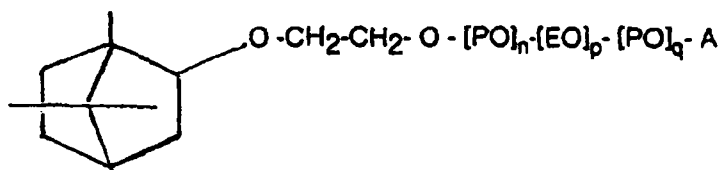
o



50 Z¹ y Z² teniendo la misma definición formulada anteriormente.

A título de ejemplo de estos nuevos compuestos se puede mencionar especialmente los de la fórmula:

55



60

156
98

· C representando un grupo oxietilenado -CH₂-CH₂-O- (EO),

· siendo n un valor medio que puede valer de 1 a 10, preferentemente de 2 a 4

5 · siendo p un valor medio que puede valer de 1 a 100, preferentemente de 3 a 20

estando dicho grupo polisecuenciado W unido al resto X por una de sus secuencias -[B]_n-

10 - A representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₆, un radical arilo o alquilarilo, un átomo de halógeno, un grupo -CH₂-CH(OH)R⁷, donde el símbolo R⁷ representa un radical alquilo lineal o ramificado o cíclico de C₁-C₂₂ o arilo, o un grupo elegido entre -SO₃M, -OPO₃(M)₂, -(CH₂)_a-COOM, -(CH₂)_b-SO₃M, valiendo a y b de 1 a 6, representando M un valor elegido entre H, Na, K, Li, N(RR'R''R''')⁺ donde los símbolos R, R', R'' y R''' son idénticos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado o cíclico de C₁-C₂₂ eventualmente hidroxilado.

15 Una representación de las cadenas principales de Z biciclo[a,b,c]hepténico no sustituido y biciclo[a,b,c]heptánico no sustituido se muestra en las figuras 1 y 2.

De una manera preferente, el símbolo Z representa un radical Z¹ o Z²,

20 * siendo Z¹ un radical

25 - biciclo[3.1.1]heptenilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 6 por al menos un radical alquilo de C₁-C₆, en particular por dos radicales metilo, estando dicho radical biciclo[3.1.1]heptenilo unido al resto X de fórmula -CH₂-C(R¹)(R²)-O-, por medio de su átomo de carbono en 2;

- o biciclo[2.2.1]heptenilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 7 con al menos un radical alquilo de C₁-C₆, en particular por dos radicales metilo, estando dicho radical biciclo[2.2.1]heptenilo unido al resto X de fórmula -CH₂-C(R¹)(R²)-O-, por medio de su átomo de carbono en 2 o en 3;

30 * siendo Z² un radical biciclo[2.2.1]heptilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 7 por al menos un radical alquilo de C₁-C₆, en particular por dos radicales metilo.

35 dicho radical biciclo[2.2.1]heptilo unido al resto X de fórmula-O-CH(R¹)-CH(R²)-O-, por medio de su átomo de carbono en 2 o en 3.

De una manera preferente, dichas secuencias [B]_n y [CH(R⁵)-CH(R⁶)-O]_q son secuencias polioxipilenadas [PO]_n y [PO]_q.

40 De una manera particularmente preferente, el símbolo W representa un grupo bisecuenciado [B]_n-[C]_p, siendo la secuencia [B]_n una secuencia polioxipropilenada [PO]_n y siendo la secuencia [C]_p una secuencia polietilenada [EO]_p.

45 La presente invención tiene, más particularmente por objeto los nuevos compuestos terpénicos polialcoxilados de fórmula:



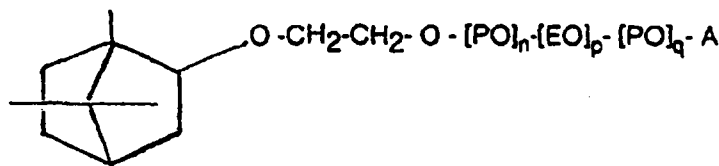
o



50 Z¹ y Z² teniendo la misma definición formulada anteriormente.

A título de ejemplo de estos nuevos compuestos se puede mencionar especialmente los de la fórmula:

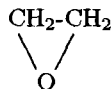
55



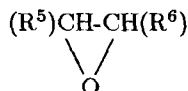
60

107
79

con el óxido de alquileo (OE) de fórmula:

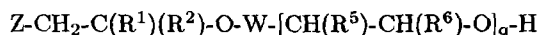


y con el óxido de alquileo (OA2) de fórmula:



teniendo R^3 , R^4 , R^5 y R^6 la misma definición formulada anteriormente,

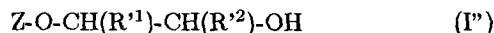
con introducción sucesiva de los óxidos de alquileo (OA1) y (OE) e introducción final del óxido de alquileo (OA2), para obtener un producto de fórmula:



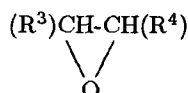
en la cual W y q tienen la misma definición formulada anteriormente,

luego eventualmente proceso de funcionalización para transformar el átomo de hidrógeno terminal en uno de los sustituyentes A distinto que el hidrógeno tales como se han definido anteriormente.

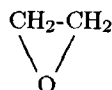
Los nuevos compuestos terpénicos polialcoxilados de fórmula (I) que constituyen el objeto de la invención, fórmula en la cual X representa $\text{-O-CH}(\text{R}^{1'})\text{-CH}(\text{R}^{2'})\text{-O-}$, pueden ser obtenidos por reacción de polialcoxilación de un reactivo de fórmula (I''):



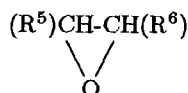
en la cual los símbolos Z, $\text{R}^{1'}$ y $\text{R}^{2'}$ tienen la misma definición formulada anteriormente, con el óxido de alquileo (OA1) de fórmula:



con el óxido de alquileo (OE) de fórmula:



y con el óxido de alquileo (OA2) de fórmula:



teniendo R^3 , R^4 , R^5 y R^6 la misma definición formulada anteriormente,

con introducción sucesiva de los óxidos de alquileo (OA1) y (OE) e introducción final del óxido de alquileo (OA2),

para obtener un producto de fórmula:



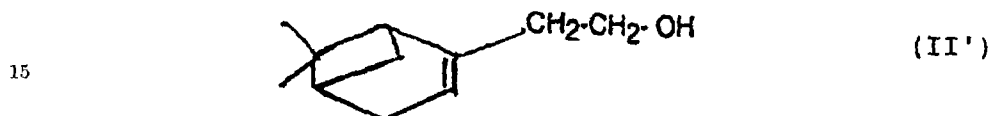
108
120

en la cual W y q tienen la misma definición formulada anteriormente,

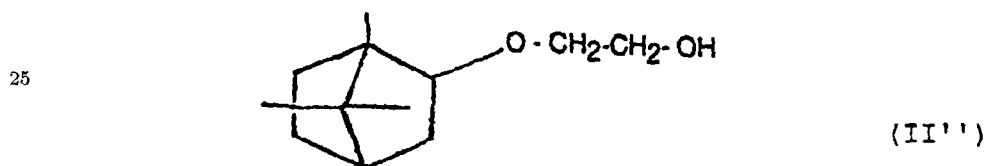
luego eventualmente proceso de funcionalización para transformar el átomo de hidrógeno terminal en uno de los sustituyentes A distinto que el hidrógeno tal como se ha definido anteriormente.

5 Los modos de preparación de los reactivos de fórmula (I') y (I'') se describen en la solicitud de patente internacional WO96/01245.

De una manera particularmente preferente, los reactivos de fórmula (I') y (I'') tienen como fórmula (II') y (II''):



20 denominado "NOPOL", obtenido por reacción del beta-pineno con formaldehído;



30 denominado "ARBANOL", obtenido por isomerización del alfa-pineno en alcanfeno y luego etoxihidroxiación.

35 De una manera preferente, los óxidos de alquileo (OA1) y (OA2) son óxido de propileno.

Las reacciones de polialcoxilación se realizan según métodos bien conocidos a una temperatura superior a 100°C, preferentemente entre 120°C y 250°C, más en particular entre 150°C y 200°C, en presencia de un catalizador (bases fuertes, aminas alifáticas, ácidos de Lewis). De una manera ventajosa, la operación se realiza en presencia de un gas inerte (nitrógeno) o de un gas raro (argón o monóxido de carbono), preferentemente a una presión del orden de 1 a 4 bares. Detalles más amplios sobre este tipo de reacción se recogen en la solicitud de patente internacional WO96/01245.

45 El óxido de alquileo (OA1) y el óxido de etileno (OE) se introducen sucesivamente, antes de la introducción final del óxido de alquileo (OA2).

Las cantidades de óxido de alquileo o de etileno utilizadas corresponden a los números de equivalentes molares buscados n, p y q. Las condiciones de realización de dicho modo operativo son bien conocidas por el experto en la técnica.

50 El proceso de funcionalización eventual para transformar el átomo de hidrógeno terminal en uno de los sustituyentes A distintos, puede ser, por ejemplo, una operación de éterificación o ésterificación del átomo de hidrógeno terminal; esta etapa es bien conocida en sí misma; se realiza preferentemente después de la neutralización.

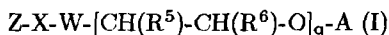
55 Así, puede ser realizada la preparación:

- de étersulfatos ($A = -\text{SO}_3\text{M}$), según el modo operativo descrito en la patente inglesa GB-1.111.208 o en la solicitud patente de EE.UU. US-A-3.392.185,

60 - de éterfosfatos ($A = -\text{OPO}_3(\text{M})_2$), según el modo operativo descrito en la solicitud de patente de EE.UU. US-A-3.331.896

REIVINDICACIONES

1. Compuestos terpénicos polialcoxilados de fórmula (I):



fórmula en la cual:

- el símbolo Z representa un radical biciclo[a,b,c]-heptenilo o biciclo[a,b,c]-heptilo, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo de C₁-C₆, preferentemente metilo,

siendo a, b y c de tal manera que:

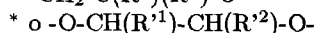
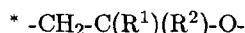
$$* a+b+c = 5,$$

$$* a = 2, 3 \text{ ó } 4,$$

$$* b = 1 \text{ ó } 2,$$

$$* c = 0 \text{ ó } 1.$$

- el símbolo X representa un grupo



siendo los símbolos R¹ y R² idénticos o diferentes y representan un grupo (ciclo)-alquilo o (ciclo)-alquenilo lineal o ramificado de C₁-C₆, especialmente metilo, o preferentemente un átomo de hidrógeno,

siendo los símbolos R¹ y R² idénticos o diferentes y representan un grupo (ciclo)-alquilo o (ciclo)-alquenilo lineal o ramificado de C₁-C₂₂, especialmente metilo, o preferentemente un átomo de hidrógeno,

- los símbolos R⁵ y R⁶ son diferentes, uno representa un átomo de hidrógeno y el otro un grupo (ciclo)-alquilo o (ciclo)-alquenilo lineal o ramificado de C₁-C₂₂, preferentemente metilo,

- q es un valor medio que puede valer de 1 a 30, preferentemente de 5 a 20,

- W representa un grupo polisequenciado constituido de secuencias diferentes -[B]_n- y -[C]_p-,

representando B un grupo -CH(R³)-CH(R⁴)-O-, en el cual R³ y R⁴ son idénticos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un grupo de C₁-C₂₂ (ciclo)-alquilo o (ciclo)-alquenilo lineal o ramificado, preferentemente metilo, siendo R³ y R⁴ diferentes cuando uno de ellos representa hidrógeno,

representando C un grupo oxietilenado -CH₂-CH₂-O-(EO),

siendo n un valor medio que puede valer de 1 a 10, preferentemente de 2 a 4

siendo p un valor medio que puede valer de 1 a 100, preferentemente de 3 a 20

estando dicho grupo polisequenciado W unido al resto X por una de sus secuencias -[B]_n-

- A representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₆, un radical arilo o alquilarilo, un átomo de halógeno, un grupo -CH₂-CH(OH)R⁷, donde el símbolo R⁷ representa un radical alquilo lineal o ramificado o cíclico de C₁-C₂₂ o arilo, o un grupo elegido entre -SO₃M, -OPO₃(M)₂, -(CH₂)_a-COOM, -(CH₂)_b-SO₃M, pudiendo valer a y b de 1 a 6, M representando los valores H, Na, K, Li, N(RR'R''R''')⁺ donde los símbolos R, R', R'' y R''' son idénticos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado o cíclico de C₁-C₂₂ eventualmente hidroxilado.

2. Compuestos terpénicos polialcoxilados según la reivindicación 1, caracterizados porque el símbolo Z representa un radical Z¹ o Z²,

* siendo Z¹ un radical

- biciclo[3.1.1]heptenilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 6 con al menos un radical alquilo de C₁-C₆, en particular con dos radicales metilo,

410
121

siendo dicho radical biciclo[3.1.1]heptenilo unido al resto X de fórmula $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{O}-$, por medio de su átomo de carbono en 2;

- 5 - o biciclo[2.2.1]heptenilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 7 con al menos un radical alquilo de C_1-C_6 , en particular con dos radicales metilo,

estando dicho radical biciclo[2.2.1]heptenilo unido al resto X de fórmula $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{O}-$, por medio de su átomo de carbono en 2 o en 3;

- 10 * siendo Z^2 un radical biciclo[2.2.1]heptilo, preferentemente sustituido sobre su átomo de carbono en 7 con al menos un radical alquilo de C_1-C_6 , en particular con dos radicales metilo, y

- 15 estando dicho radical biciclo[2.2.1]heptilo unido al resto X de fórmula $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^{1'})-\text{CH}(\text{R}^{2'})-\text{O}-$, por medio de su átomo de carbono en 2 o en 3.

3. Compuestos terpénicos polialcoxilados según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque dichas secuencias $[\text{B}]_n$ y $[\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}(\text{R}^6)-\text{O}]_q$ son secuencias polioxipropilenadas $[\text{PO}]_n$ y $[\text{PO}]_q$.

- 20 4. Compuestos terpénicos polialcoxilados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque el símbolo W representa un grupo bisecuciado $[\text{B}]_n-[\text{C}]_p$, siendo la secuencia $[\text{B}]_n$ una secuencia polioxipropilenada $[\text{PO}]_n$ y siendo la secuencia $[\text{C}]_p$ una secuencia polioxietilenada $[\text{EO}]_p$.

- 25 5. Compuestos terpénicos polialcoxilados según la reivindicación 2, **caracterizados** porque tienen como fórmulas:



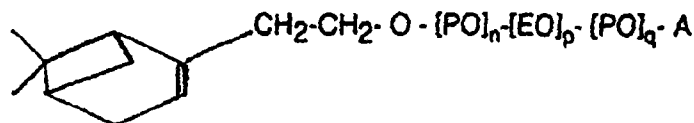
o

30



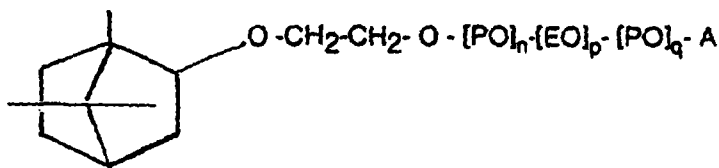
- 35 6. Compuestos terpénicos polialcoxilados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque tienen como fórmulas:

40



o

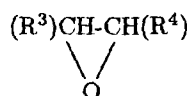
45



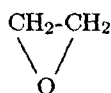
50

- 55 7. Compuestos terpénicos polialcoxilados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados** porque los valores medios de n, p y q se eligen de tal manera que una solución al 1 % en peso en agua destilada de dicho compuesto tenga un punto de turbidez inferior a 40°C.

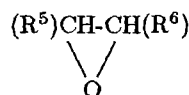
- 60 8. Procedimiento de preparación de los compuestos terpénicos polialcoxilados que forma parte del objeto de la reivindicación 1, por reacciones de polialcoxilaciones sucesivas de un reactivo de fórmula $\text{Z}-\text{XH}$, donde Z y X tienen la misma definición formulada en la reivindicación 1, con óxido de alquileo (OA1) de fórmula:



5 con óxido de alquileo (OE) de fórmula:

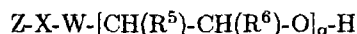


10 y con el óxido de alquileo (OA2) de fórmula:



15 teniendo R^3 , R^4 , R^5 , R^6 la misma definición dada en la reivindicación 1.

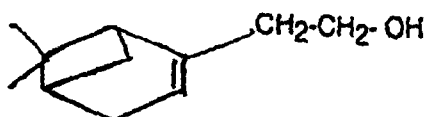
20 con introducción sucesivas de óxidos de alquileo (OA1) y (OE) e introducción final de óxido de alquileo (OA2), para obtener un producto de fórmula:



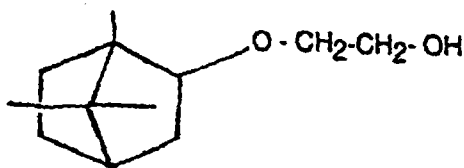
25 en la cual W y q tienen la misma definición dada en la reivindicación 1, y

luego eventualmente proceso de funcionalización para transformar el átomo de hidrógeno terminal en uno de los sustituyentes A distinto de hidrógeno tal como se ha definido en la reivindicación 1.

30 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el reactivo Z-XH tiene como fórmula:



(II')



(II'')

50 10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado** porque los óxidos de alquilenos (OA1) y (OA2) son óxidos de propileno.

55 11. Utilización como agente antiespumante en medios acuosos susceptibles de formar espumas, de al menos un compuesto terpénico polialcoxilado que forma parte del objeto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o obtenido según el procedimiento que forma parte del objeto de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

60 12. Utilización según la reivindicación 11, **caracterizada** porque dichos medios acuosos, donde es preciso limitar el volumen de espuma susceptible de formarse, son medios acuosos de desengrasado en medio alcalino de chapas metálicas, medios acuosos de desengrasado de plataformas de perforación, medios acuosos utilizados para limpiar los pozos de perforación petrolíferos perforados por medio de fluidos a

base de aceite, así como medios acuosos detergentes utilizados en detergencia doméstica o en detergencia industrial e institucional.

13. Composiciones acuosas desengrasantes de las superficies metálicas en medio alcalino, de los pozos de perforación petrolíferos, o detergentes que comprenden al menos un compuesto terpénico polialcoholado que forma parte del objeto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o obtenido según el procedimiento que forma parte de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

43
2006-03-21
375

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor (señor):
Emilio Ferrero

Oficio N°

33 16

REFERENCIA: Radicación No. 00-42365.
 Trámite 002.
 Evento 001.
 Actuación 430.
 Folios 003.

Realizado el examen de patentabilidad de la presente solicitud según el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, "**art. 45.-** Si la oficina nacional competente encontrara que la invención no es patentable o que no cumple con alguno de los requisitos establecidos en esta Decisión para la concesión de la patente, lo notificará al solicitante. Este deberá responder a la notificación dentro del plazo de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación. Este plazo podrá ser prorrogado por una sola vez por un período de treinta días adicionales.

Cuando la oficina nacional competente estimara que ello es necesario para los fines del examen de patentabilidad, podrá notificar al solicitante dos o más veces conforme al párrafo precedente.

Si el solicitante no respondiera a la notificación dentro del plazo señalado, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, la oficina nacional competente denegará la patente." se notifica el siguiente Concepto Técnico:

1.DOCUMENTOS ESTUDIADOS

- ❖ Para el presente estudio se tuvo en cuenta el capítulo descriptivo, folios 2 a 20 y reivindicaciones 1 a 9, folios 21 a 25 presentados originalmente, folios 47 a 66 del capítulo descriptivo anexadas como respuesta al requerimiento formal; lo cual fue aceptado dado que éste no implica una ampliación de la solicitud originalmente presentada conforme lo establece el artículo 34 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina "**art. 34.-** El solicitante de una patente podrá pedir que se modifique la solicitud en cualquier momento del trámite. La modificación no podrá implicar una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial.

Del mismo modo, se podrá pedir la corrección de cualquier error material."

- ❖ Se acepta reivindicación de prioridad FR 9907240 del 7 de junio de 1999.

2.OBJETO DE LA INVENCION

- Título: **Procedimiento de tratamiento de fibras textiles mediante la utilización de derivados terpénicos polialcoxilados.**
- La invención consiste de un proceso para el tratamiento de fibras textiles que comprende por lo menos una de las siguientes etapas: a) chamuscado, b) desencolado, c) limpieza, d) blanqueo, e) mercerización, f) etapas de teñido, g) terminación, en las cuales se utiliza en por lo menos una de dichas etapas un compuesto de fórmula (I) definido en los folios 21 a 23 o una mezcla de ellos.
- ❖ El problema técnico expuesto en esta solicitud es la necesidad de mejorar el tratamiento de los textiles.
- ❖ La clasificación según la IPC correspondiente al objeto de la solicitud es C07C43/011, 43/178, 43/196.

3. REIVINDICACIONES DE USO

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece: “Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial.”

En cumplimiento a este artículo se procedió a evaluar la patentabilidad de las reivindicaciones 1 A 9, las cuales no obstante se encabecen por un proceso para el tratamiento de fibras textiles, en realidad se define es la utilización de un compuesto de fórmula (I) como bien se puede confirmar a partir de la lectura de la descripción. En consecuencia de lo anterior se considera que en ningún momento la Decisión estipula que se le otorgue una patente de USO, sino que simplemente se otorgará el privilegio a las que sean de producto y procedimiento, por lo tanto estas reivindicaciones no serían patentables.

4. DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

❖ La fecha a partir de la cual se realizó la búsqueda de anterioridades corresponde al 6 de junio de 1999.

❖ Con base a lo anterior y la definición dada en el art. 16.- “Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica.

El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida.

Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40.”, se realizó la búsqueda de anterioridades en los archivos con que cuenta esta Oficina y se encontraron los siguientes documentos relacionados con la materia de la presente solicitud:

N°	DOCUMENTO	TÍTULO	FECHA DE PUBLICACIÓN
D1	EP 881324	Process for simultaneously dyeing and removing brightening agents from synthetic fibers	1998-12-02
D2	FR 2757508	Composes terpeniques polyalcoxyles, leur procede de preparation et leur utilization comme agents demoussants	1998-06-26

3.EVALUACIÓN DE LOS REQUISITOS DE PATENTABILIDAD

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que: “Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología , siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial.”

En cumplimiento del artículo 14 de la Decisión 486, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invención reivindicada en la solicitud en estudio.

3.1Evaluación del NIVEL INVENTIVO

De acuerdo al art. 18.- “Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica.”, se conceptúa:

Es ampliamente conocido en el estado del arte y por tanto por la persona medianamente versada en el oficio que el tratamiento de fibras textiles implica la utilización de cierta cantidad de operaciones unitarias de acuerdo a la finalidad para la cual se realice. Es así como se conocen como tratamientos previos aquellos que se llevan a cabo antes de la aplicación de tintes o de las labores de imprenta en la cadena de producción textil, ya que preparan la tela para esos procesos. Existen diversas formas de preparar la tela mediante tratamientos mecánicos y en mojado entre ellos se pueden encontrar el gaseado (chamuscado), el desencolado, la limpieza, el desengrasado, el blanqueamiento, la mercerización, la carbonización, la tintura y estampamiento y el acabado o la terminación.

De otro lado, D1 enseña el tratamiento de fibras sintéticas y materiales textiles de fibra sintética con un licor que contiene compuestos terpénicos como los que se enuncian en las columnas 3 y 4 de esta anterioridad. Y D2 pone en evidencia los compuestos terpénicos que se están utilizando en la presente solicitud, donde además se divulga su actividad como agente antiespumante de medios acuosos espumantes y sus excelentes resultados prácticos en medios acuosos espumantes.

La combinación de la información publicada en D1 y D2 junto con el conocimiento de conjunto de la persona medianamente versada en el arte técnico correspondiente permite derivar de una manera realmente evidente la utilización de los compuestos de fórmula (I) definidos en la reivindicación 1 en cualquiera de las etapas que constituyen el tratamiento de textiles.

El hecho de que en D1 se hayan ensayado hidrocarburos terpénicos en el tratamiento textil como medios tensioactivos influye grandemente en la decisión de la persona medianamente versada en el arte de utilizar los agentes de superficie divulgados en D2. Más aún cuando precisamente se divulgaron sus excelentes propiedades y resultados.

Es así que con toda la información suministrada por estas dos anterioridades, se considera que la persona medianamente versada en la técnica correspondiente junto con su conocimiento de conjunto tiene las herramientas necesarias para llegar al procedimiento definido en las cláusulas 1 a 9 (folios 21 a 25). En consecuencia, estas reivindicaciones no tendrían nivel inventivo.

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación de la presente comunicación. **En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.**

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2,literal e), del capítulo quinto del título primero de la circular única No. 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 23 MAR 2003

CONCEPTO TÉCNICO Nº403(2006-03-03)	EXAMINADOR TÉCNICO CÓDIGO 202001	EXAMINADOR JURÍDICO CÓDIGO
---------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------