



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

176866

por "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA PREPARACION CONTENIENDO ALCALI SULFURADO", a favor de la razón social suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Los álcalis sulfurados, especialmente el sulfuro sódico, el cual resulta preferido por su reducido precio, ofrecen como es sabido, grandes dificultades a causa de sus propiedades higroscópicas, así como por su posibilidad de descomponerse en el uso por el dióxido de carbono atmosférico. Hasta el presente, fué casi imposible la obtención de preparaciones conteniendo álcalis sulfurados, que fueran a lo menos medianamente estables.

10. Ahora bien, se ha encontrado que las mezclas íntimas de álcalis sulfurados con almidón o éteres celulósicos solubles en agua, o en álcalis respectivamente, representan, en estado seco, preparaciones valiosas y de una estabilidad sorprendente.

15. Para la obtención de estas preparaciones se emplean como álcalis sulfurados, con ventaja, el sulfuro sódico o el



76000

- hidrosulfito sódico, eventualmente bajo adición de hidróxido sódico, u otras sustancias de acción alcalina. El almidón empleado para la preparación de las mezclas, puede ser una clase de almidón comercial, como el almidón de trigo, maíz, patatas, o arroz. Es conveniente el empleo de aquellas clases de almidón que poseen un poder hinchable normal hasta bueno. Como éteres celulósicos, solubles en agua, o álcalis, se pueden emplear los éteres celulósicos conocidos, parcialmente metilados o etilados, así como también éteres celulósicos que contengan en el radical éter grupos carboxilo.
- 5.
- 10.

La mezcla íntima de los componentes contenidos en las preparaciones puede obtenerse, en el caso más sencillo, de manera que se trituren bien, en estado seco, al álcali sulfurado bien deshidratado y el almidón, enérgicamente uno con el otro, en un molino eficaz.

15.

- Son obtenidos resultados particularmente buenos en muchos casos, si se mezclan los componentes en presencia de agua, bajo condiciones hinchantes, separándose seguidamente el agua por secado. La proporción cuantitativa del álcali sulfurado y del almidón, o respectivamente, derivado celulósico soluble, no está determinada estequiométricamente, sinó que puede oscilar dentro de amplios límites. Por ejemplo, se obtienen resultados útiles, empleándose de 1 a 10 partes de almidón sobre 30 partes de sulfuro sódico cristalizado. La cantidad de agua a emplear es ventajosamente dosificada, de modo que después de hinchado el hidrato de carbono adicionado, exista aún una masa que se pueda trabajar, vg., apta de ser agitada o amasada. Existen condiciones hinchantes en soluciones acuosas concentradas de sulfuros alcalinos, frecuentemente, ya a temperatura ambiente, pero especialmente a temperatura
- 20.
- 25.
- 30.

176866



elevada, vg., si se efectúa la separación del agua por secado a temperatura moderada hasta marcadamente aumentada. Se puede partir, vg., de una solución de sulfuro sódico comercial, o de sulfuro sódico cristalizado comercial, el cual es fundido en su propia agua de cristalización.

5.

En muchos casos resulta conveniente, adicionar el almidón o el derivado celulósico, a la solución de álcali sulfurado, concentrada, como polvo, o suspendido en poca agua. Seguidamente se puede evaporar, vg., a sequedad en el vacío,

10.

en cuya operación queda bastante tiempo al almidón, o al derivado celulósico, para hincharse. Según el carácter del hidrato de carbón que ha entrado en la mezcla, puede ser oportuno ocasionar el hinchamiento del mismo a temperatura ambiente, o nó producirlo sinó a temperatura aumentada, o incluso antes de la mezcla con el álcali sulfurado.

15.

Por regla general, no se obtiene un efecto más bueno por el empleo de derivados celulósicos hinchables con agua, o hidrosolubles, del que ya se puede lograr con el empleo de clases de almidón comerciales normalmente hinchables, de manera que, de ordinario, no hay motivo de emplear en lugar de almidón derivados celulósicos.

20.

Los productos así obtenidos, sorprenden por su estabilidad en estado seco, siendo muy poco hidroscópicos. Como "secas" han de considerarse las presentes preparaciones, cuando en estado pulverizado, ni son pegajosas, ni húmedas, ni tienden a aglutinarse, si bien deberían acusar un contenido en agua que aún pueda ser apreciado. La mayoría de las veces resulta la estabilidad tanto mejor, cuanto más pequeño es el contenido restante de agua. No obstante, no se rebajará, por razones prácticas, este contenido restante por debajo de una

25.

30.

176866



cierta magnitud mínima, vg., a un 2 %; puede importar más bien hasta aproximadamente un 15 %; conviene mantenerlo por debajo de aproximadamente un 7 %. Estas preparaciones se disuelven, sin dificultad, en agua caliente; pudiéndose emplear en lugar del sulfuro sódico, manejable sólo de una forma desagradable, como medio de reducción para el entinado y teñido con colorantes sulfurosos.

5.

Contrariamente al procedimiento que conduce a las preparaciones según la Patente Nº 176.650 (Case 2337), en el presente procedimiento no ocurre ninguna transformación química digna de mención entre el almidón, o derivado celulósico, por una parte, y el álcali sulfurado empleado, por la otra. Parece ser que, sólo una mezcla íntima de los componentes, según el presente procedimiento, garantiza de manera sorprendente la estabilidad de la preparación obtenida.

10.

15.

Se ha encontrado, además, que se pueden obtener preparaciones valiosas de colorantes, si se mezclan colorantes sulfurosos con las preparaciones de álcalis sulfurados antes descritos. Los productos resumidos bajo la denominación de "colorantes sulfurosos", como es sabido, son obtenidos por sulfurado de las materias de partida más variadas, vg., de hidrocarburos de peso molecular más elevado, como antraceno o pireno, de aminas aromáticas de la serie de los bencoles, naftalinas o de peso molecular más elevado, que contienen convenientemente aún otros substituyentes más, de compuestos heterocíclicos como imidazoles, y nitrocompuestos como nitrofenoles, así como de indofenoles. El sulfurado puede llevarse a cabo, como se sabe, según la finalidad anhelada, en una fusión alcalina, es decir, que además de azufre, o respectivamente polisulfuros, aún contiene una cantidad digna de mención

20.

25.

30.

176866



- de componentes alcalinos, como sulfuro alcalino; pero, asimismo, en una fusión esencialmente neutra, es decir, que contiene de preferencia o exclusivamente, azufre, o finalmente, también en presencia de medios de acción ácida, como el cloruro de
5. azufre, el cloruro de aluminio. Particularmente en el sulfurado en presencia de álcalis sulfurados, se puede, en caso deseado, diluir la fusión empleada con disolventes, vg., agua o alcoholes, lo cual resulta especialmente indicado en el sulfurado de indofenoles. Como es sabido, resulta imposible una clasificación sistemática de los colorantes sulfurosos, ni tampoco necesaria para las finalidades del presente invento, puesto que no se han manifestado diferencias esenciales en el comportamiento de los diferentes colorantes sulfurosos respecto del presente invento. Pueden más bien ser empleados todos los productos resumidos bajo la denominación de colorantes sulfurosos,
10. según el presente invento, debiéndose tener en cuenta, a lo sumo, que los colorantes sulfurados con azufre, que tiñen en matices preponderadamente amarillos, de ordinario requieren una tina algo más marcadamente alcalina que los colorantes sulfurados con álcalis sulfurados, que tiñen preponderadamente en matices azules.
15. 20.

- Por regla general, los colorantes sulfurosos en sí son insolubles en el agua, siendo usualmente transformados antes del teñir por tratamiento con medios de reducción alcalinos, vg., soluciones de sulfuro sódico, en una forma hidrosoluble, el llamado leucocompuesto. Ello causa una complicación del procedimiento tintóreo, razón por la cual se han transformado colorantes sulfurosos, asimismo, ya en preparaciones de colorantes que son directamente hidrosolubles, pudiendo ser empleados sin reducción previa para teñir. Las preparacio-
25. 30.

176866



nes tintóreas conocidas hasta el presente, de esta índole, no resultan no obstante satisfactorias en varios conceptos, ya en parte, por dar peores rendimientos tintóreos, ó que no resultan bastante estables frente al oxígeno, así como al anhídrido carbónico atmosférico.

5.

Según el presente procedimiento, se pueden obtener preparaciones de colorantes sulfurosos de modo diferente, si bien se origina siempre en alguna forma una mezcla de colorantes sulfurosos y un reductor según el presente invento.

10.

En el caso más sencillo, se puede mezclar un colorante sulfuroso seco con un reductor seco, según el presente invento. De este modo, se obtienen preparaciones que se disuelven fácilmente en baño tintóreo neutro, o alcalino, vg., alcalino de sosa o, eventualmente, alcalihidróxidoalcalino, dando baños tintóreos que se pueden emplear directamente.

15.

Según otra forma de ejecución del presente procedimiento, se pueden asimismo transformar colorantes sulfurosos, primero en los leucocompuestos respectivos, mezclándose los leucocompuestos obtenidos con los reductores presentes. Se puede preparar, vg., el leucocompuesto en forma seca y mezclarlo con un reductor seco, o bien mezclar los leucocompuestos aún húmedos con reductores húmedos, secándose la mezcla. En caso deseado, se puede emplear asimismo, solamente uno de ambos componentes en estado húmedo.

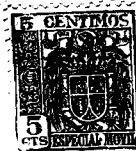
20.

25.

La proporción cuantitativa entre los colorantes sulfurosos y reductor(es), según el presente invento, o respectivamente, la relación cuantitativa entre los colorantes sulfurosos, álcali sulfurado, y almidón, o respectivamente, derivado celulósico, no es determinada estequiométricamente, sinó que puede oscilar en amplios límites. La proporción cuantitativa

30.

176866



- entre reductor y colorante sulfuroso, depende principalmente de la finalidad de empleo prevista. Así, en muchos casos, resulta conveniente dosificar la cantidad del reductor de modo que no sólo alcance, sinó que aún exista en un exceso tal que ya no se requiera para el teñido ninguna adición ulterior de reductor, o respectivamente, álcali. En caso deseado, puede determinarse asimismo, la proporción entre el colorante sulfuroso y el reductor, de modo que si bien se vayan originando preparaciones solubles, no obstante hagan falta para el teñido, aún otras adiciones más, vg., en álcalis sulfurados u otros reductores, o respectivamente, en medios de acción alcalina, como lejía de sosa, o carbonato sódico. En muchos casos es conveniente, si se entina, primero el colorante sulfuroso en solución acuosa, adicionando seguidamente el almidón, o respectivamente, el derivado celulósico, y conviene que el hinchado ocurra antes de la adición a la tina de colorante sulfuroso, o en muchos casos, convenientemente no se efectúe, sinó en la tina de colorante sulfurado. Seguidamente se puede evaporar a sequedad en el vacío. En muchos casos también es posible, sin desventaja, introducir una mezcla de polvo de colorante y almidón en una solución concentrada de alcalí sulfurado, vg., en una solución de sulfuro sódico concentrado y evaporar seguidamente a sequedad.
5. que ya no se requiera para el teñido ninguna adición ulterior de reductor, o respectivamente, álcali. En caso deseado, puede determinarse asimismo, la proporción entre el colorante sulfuroso y el reductor, de modo que si bien se vayan originando preparaciones solubles, no obstante hagan falta para el
10. teñido, aún otras adiciones más, vg., en álcalis sulfurados u otros reductores, o respectivamente, en medios de acción alcalina, como lejía de sosa, o carbonato sódico. En muchos casos es conveniente, si se entina, primero el colorante sulfuroso en solución acuosa, adicionando seguidamente el almidón,
15. o respectivamente, el derivado celulósico, y conviene que el hinchado ocurra antes de la adición a la tina de colorante sulfuroso, o en muchos casos, convenientemente no se efectúe, sinó en la tina de colorante sulfurado. Seguidamente se puede evaporar a sequedad en el vacío. En muchos casos también es
20. posible, sin desventaja, introducir una mezcla de polvo de colorante y almidón en una solución concentrada de alcalí sulfurado, vg., en una solución de sulfuro sódico concentrado y evaporar seguidamente a sequedad.

- También las preparaciones de colorantes, así obtenidas, acusan una sorprendente estabilidad, semejante a la de los colorantes antes descritos, libres de reductores. Estas preparaciones pueden producirse de modo que se disuelvan sin dificultad en agua caliente, si bien resulta conveniente, según la índole y cantidad del reductor, o respectivamente,
25. de los colorantes sulfurosos, contenidos en la preparación,
- 30.



176866

aún otras adiciones más (como álcalis, carbonato alcalino, o hidróxidos alcalinos). Por consiguiente, se pueden teñir muchos colorantes sulfurosos en forma de las presentes preparaciones como colorantes substantivos, eventualmente, bajo adición de sosa, mientras que con ciertos colorantes sulfurosos puede ser requerida una adición de un poco de hidróxido alcalino, especialmente con los de la serie amarilla y parda.

5.

Los baños tintóreos que se necesitan para los presentes productos pueden graduarse menos alcalinos (valor pH)

10.

que los baños que hacen falta según el procedimiento usual a base de sulfuro sódico, ya que las presentes preparaciones de colorantes requieren menos sulfuro sódico de lo que normalmente se necesita para el teñido.

15.

Una explicación para el comportamiento, y en particular para la estabilidad de los presentes reductores, o respectivamente, preparaciones tintóreas, no resulta visible sin más ni más. No obstante, parece que bajo condiciones normales, especialmente en el secado en el vacío, bajo evitación de temperaturas que quedan esencialmente por encima de 100°C,

20.

el almidón empleado, o respectivamente el derivado celulósico empleado, existan prácticamente aún invariados en el reductor, o respectivamente, la preparación tintórea, secos, no sufriendo una descomposición digna de mencionar; surtiendo, por tanto, ningún efecto como reductor. El efecto protector frente al

25.

efecto de descomposición del dióxido de carbono contenido en el aire, y frente a la humedad del aire, al parecer no es de naturaleza química.

30.

Las presentes preparaciones pueden emplearse para teñir y estampar aquellas fibras que se prestan para el teñido con colorantes sulfurosos; por consiguiente, entran en consi-



176866

deración, principalmente, las fibras vegetales, como al algodón y lino; asimismo, la seda artificial y la lana celulósica de celulosa regenerada. La posibilidad de aplicación de las presentes preparaciones, se amplifica por la posibilidad, ya

5. mencionada, de teñir en baño más débilmente alcalino que el usual. También es ventajosa la circunstancia que, las presentes preparaciones, se disuelven fácilmente en una cantidad de agua relativamente reducida, eventualmente bajo adición de álcalis, formando una tina madre, la cual puede adicionarse

10. de modo usual al baño tintóreo.

Los siguientes Ejemplos definen el presente invento, sin bien sin limitar de manera alguna su contenido. Al efecto, significar las partes: partes en peso; los <sup>por</sup>cientos: por cientos en peso; indicándose las temperaturas en grados Celsius.

15. EJEMPLO 1.

150 partes de sulfuro sódico cristalizado son fundidas en su propia agua de cristalización, e introducida seguidamente la suspensión de 25 partes de almidón de trigo, amasándose en 50 partes de agua. Una vez terminado el hinchamiento se

20. evapora en el vacío a sequedad. Se obtienen, aproximadamente, 75 partes de reductor.

EJEMPLO 2.

25 partes de "Pyrogengrün 3 G" (Verde pirógeno 3 G) (Schultz, Tablas de Colorantes, VIIª edición, N° 1117) como

25. polvo de colorante concentrado, son íntimamente mezcladas con 75 partes del reductor obtenido según el Ejemplo 1. Se obtiene una preparación estable.

EJEMPLO 3.

22 partes de "Pyrogengelb O" (Amarillo pirógeno O) (Schultz, l.c. N° 1067) como polvo de colorante concentrado,

30.

176866



son entinadas con 150 partes de sulfuro sódico cristalizado en 300 partes de agua. Seguidamente se hace entrar, bajo agitación, una suspensión de 25 partes de almidón de trigo, en 25 partes de agua, evaporando en el vacío a 80-100° a sequedad.

5. Se obtiene un producto estable, que es completamente soluble en el agua, y que tiñe fibras vegetales de baño alcalino de sosa en matices amarillos.

EJEMPLO 4.

10. 25 partes de "Pyrogentiefschwarz D" (Negro intenso pirógeno D) (Schultz, l.c. N° 1077) en forma de polvo de colorante concentrado, son entinadas con 110 partes de sulfuro sódico cristalizado, en 200 partes de agua. Se adiciona, bajo agitación, una suspensión de 5 partes de almidón de patatas en 2,5 partes de agua, evaporando seguidamente en el vacío a 80-100° C a sequedad. Se obtiene un producto estable, que tiñe de baño alcalino de sosa el algodón en matices negros.

- 15.

EJEMPLO 5.

20. Una mezcla de 25 partes de "Pyrogengrün 3 G" (Verde pirógeno 3 G) (Schultz, l.c. N° 1117) en forma de colorante en polvo concentrado, y 22 partes de almidón, es introducida en 250 partes de solución de sulfuro sódico al 20 %, de 30-40°, amasando tanto tiempo hasta que se vaya originando una pasta homogénea. Después del secado en el vacío, a 80°, se obtiene una preparación estable, que resulta completamente soluble en agua y que tiñe fibras vegetales de baño alcalino de sosa en matices verdes.

- 25.

EJEMPLO 6.

30. 40 partes de "Pyrogentiefschwarz D" (Negro intenso pirógeno D) (Schultz, l.c. N° 1077) como polvo de colorante concentrado, 20 partes de almidón y 50 partes de sulfuro

176866



sódico, al 93 %, son desintegradas bajo exclusión de aire. Se obtiene una preparación estable, que no se licua, si bien se disuelve en agua bajo adición de la cantidad usual de sosa al baño tintóreo dispuesto para el uso.

5. EJEMPLO 7.

6,5 partes de una sal sódica del éter de ácido glicólico de celulosa, con un grado de eterificación de aproximadamente 0,8 moles de ácido glicólico por unidad de glucosa, son disueltas en frío en 150 partes de solución de sulfuro sódico al 10 %, y amasadas después de la adición de 8 partes de "Pyrogenbraun G" (marrón pirógeno G) (Schultz, Vol. II, pág. 177), como polvo de colorante concentrado hasta la formación de un jarabe. Después del secado en el vacío, se obtiene un producto estable.

15. El éter antes indicado, puede ser substituído, asimismo, por la misma cantidad de un éter de ácido glicólico, de un grado de eterificación al más reducido, o por celulosa metilica con aproximadamente 1,5 grupos metilo por unidad de glucosa.

EJEMPLO 8.

20. 10 partes de la preparación obtenida según el Ejemplo 2, son disueltas, hirviendo, en 200 partes de agua condensada. Esta tina madre es adicionada a un baño tintóreo, que contiene en 2000 partes de agua, 5 partes de sosa calcinada, y tiñe 100 partes de algodón a 80%. Seguidamente se exprime la mercadería, del modo usual, aclarando y terminando la elaboración. 25. El algodón queda teñido en matices de un verde puro.

La adición de sosa al baño tintóreo, puede ser omitida sin ningún perjuicio.

30. Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los Ejem-



176866

plos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

5. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente Nº 9366, depositada en SUIZA en fecha 19 de Febrero de 1946, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

10. 1ª.- Procedimiento para obtener una preparación conteniendo álcali sulfurado, caracterizado por el hecho de efectuar, en íntima mezcla seca, el tratamiento de un álcali sulfurado con almidón, o éteres celulósicos solubles en agua, o respectivamente álcalis.

15. 2ª.- Procedimiento para obtener una preparación conteniendo álcali sulfurado, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que a la preparación se le adiciona un contenido de colorante sulfuroso.

20. 3ª.- Procedimiento para obtener una preparación conteniendo álcali sulfurado, caracterizado por el hecho de efectuar, en íntima mezcla seca, el tratamiento de un álcali sulfurado con almidón.

25. 4ª.- Procedimiento para obtener una preparación conteniendo álcali sulfurado, caracterizado por el hecho de efectuar, en íntima mezcla seca, el tratamiento de un álcali sulfurado con éteres celulósicos solubles en agua, o respectivamente, álcalis.

176866



5. 5ª.- Procedimiento para obtener una preparación conteniendo álcali sulfurado, caracterizado por el hecho de tratar álcalis sulfurados con almidón, o éteres celulósicos solubles en agua, o respectivamente, álcalis, bajo condiciones de hinchamiento en presencia de agua, separando el agua por secado.

10. 6ª.- Procedimiento para obtener una preparación conteniendo álcali sulfurado, según la reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que a la preparación se le adiciona un contenido de colorante sulfuroso.

15. 7ª.- Procedimiento para obtener una preparación conteniendo álcali sulfurado, caracterizado por el hecho de tratar álcalis sulfurados con colorantes sulfurosos y almidón, bajo condiciones hinchantes, separando el agua por secado.

20. 8ª.- Procedimiento para obtener una preparación conteniendo álcali sulfurado.

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

Madrid, a 18 de Febrero de 1947.-

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a. JAIMÉ ISERN

P. P.