



276988

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS PREPARADOS DE COLORANTES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido que ciertos colorantes a la tina, que presentan grupos que se hacen solubles en el agua, ofrecen ventajas particularmente en cuanto a su aplicación, en comparación con los colorantes a la tina clásicos, es decir

5. los que están exentos de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxílicos. Tales colorantes a la tina bien solubles en agua entran a menudo en solución sólo con ciertas dificultades o bien muy lentamente. Las soluciones obtenidas tampoco son muchas veces estables en estado diluido, ya que pueden transformarse en una estado de gel que disturba en el

10.



276988

tinte.

Ahora se ha encontrado que estas dificultades pueden vencerse, transformando los colorantes a la tina que presentan grupos que se hacen solubles en el agua, en preparados secos o en forma de pasta, que contienen disolventes, en particular humectantes, medios dispersantes o coloides de protección aparte de los colorantes a la tina, que presentan grupos que se hacen solubles en el agua, en particular aquéllos cuya solubilidad no es suficiente y los que son fácilmente solubles o sobre todo solubles coloidalmente, aunque presenten grupos que se hacen solubles en el agua.

Los humectantes que deben emplearse en conformidad con la invención, como los medios dispersantes o coloides de protección, se mezclan convenientemente durante el aislamiento o antes del secado o bien formación de la pasta de los colorantes a la tina. Así, pueden agregarse ya, al tratamiento de los colorantes, por ejemplo, durante o un poco antes del aislamiento o antes del secado y trituración eventual y de esta manera se obtienen preparados muy valiosos que contienen aparte de los colorantes a la tina mencionados, humectantes, medios dispersantes o coloides de protección y también eventualmente medios de reducción; estos preparados son muy adecuados para la preparación de los baños de color que se utilizan durante el proceso de teñido, en particular en el tinte continuo y en el estampado, para soluciones de fular y composiciones de estampado y los tintes y estampados obtenidos sobre materiales de celulosa, incluso si se trata de materiales muy compactos se caracterizan sobre todo por su igualdad y buena tinción por los dos la-



273988

dos.

5. Como materias disolventes adecuadas, entran en consideración los humectantes catiónicos, aniónicos y no ionógenos. Como ejemplos merecen mencionarse productos de condensación de formaldehídos de ácidos sulfónicos orgánicos en particular aromáticos, por ejemplo ácidos dinaftilmetandisulfónicos, ricinoleatos de azufre, lejía sulfítica, dextrina así como substancias con un efecto de protección de coloide, como carbamida, además azúcar en bruto, mezclas de o- y p-toluolsulfamida, lignosulfonato sódico, productos de condensación de óxidos de alquileo, como los productos de condensación de óxido de etileno con tetralinsulfamida, naftalensulfamida, amida del ácido naftalen-2,6- o -2,7-disulfónico y similares.

15. Como colorantes a la tina, se comprende aquí los de clases diferentes y sobre todo colorantes a la tina que contienen como grupos hidrófilos, grupos de ácido sulfónico, grupos carboxílicos, grupos de amidas hidroxialquílicas, por ejemplo grupos de amida hidroxialkilsulfónica, grupos tiosulfato, grupos de aminas sulfatoalquílicas, por ejemplo en un anillo heterocíclico, como un anillo de pirimidina o de triazina o enlazado sobre un grupo sulfamida. Tales colorantes se conocen en un gran número (véase por ejemplo la memoria de patente francesa 1205882 (Case 3736), la memoria de patente francesa 1205883 (Case 3737), la memoria de patente francesa 1205946 (Case 3763), la memoria de patente francesa 1247536 (Case 4194), la memoria de patente francesa 1268702 (Case 4354), la memoria de patente francesa (Case 4647/1+2/4821/E/1), o pueden prepararse de acuerdo con métodos de por sí conocidos.
- 20.
- 25.
- 30.



76988

Los preparados en conformidad con el invento pueden obtenerse mediante mezclas adecuadas de los colorantes a la tina con los humectantes y dispersantes y mediante secado de estas mezclas, agregando eventualmente medios de reducción como por ejemplo sulfito sódico, sulfhidrato sódico, ditio-salicilatos alcalinometálicos, glucosa, etc., por ejemplo en una cantidad insuficiente para la reducción total de los colorantes.

5.

El secado de estas mezclas puede efectuarse también de acuerdo con los métodos de secado por chorro que son muy rápidos o sobre cilindros. Eligiendo bien la clase de secado pueden prepararse preparados no pulverulentos.

10.

Los preparados de acuerdo con la invención que presentan en general de 5 a 500% - muchas veces entre 5 y 200% - de humectantes, dispersantes o coloides de protección, son solubles fácilmente en agua y álcalis, con lo cual desaparece la conglomeración perturbante de los polvos de colorante al disolverse en el agua. También se facilita la tinción que se precisa para el color. La sensibilidad de sal y electrolitos de los colorantes influye favorablemente con el procedimiento presente o sea con los preparados de acuerdo con la presente invención.

15.

20.

Además mediante estos preparados estables y fácilmente solubles en el agua se da la posibilidad de impregnar también materiales densos con colorantes no tinados y la penetrabilidad en consecuencia es mucho mejor porque falta la substantividad de los colorantes no reducidos, que primero tinan y posteriormente se rectifican y se reoxidan para el desarrollo del color.

25.

30.

En los ejemplos siguientes las partes significan par-



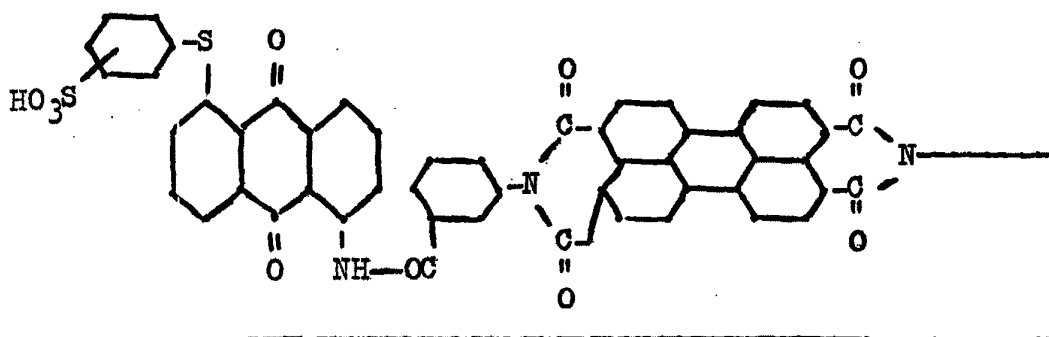
270988

tes en peso, mientras que no se indique otra cosa, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso y las temperaturas se indican en grados Celsius. Entre las partes de peso y las partes de volumen existe la misma relación que entre un gramo y un mililitro.

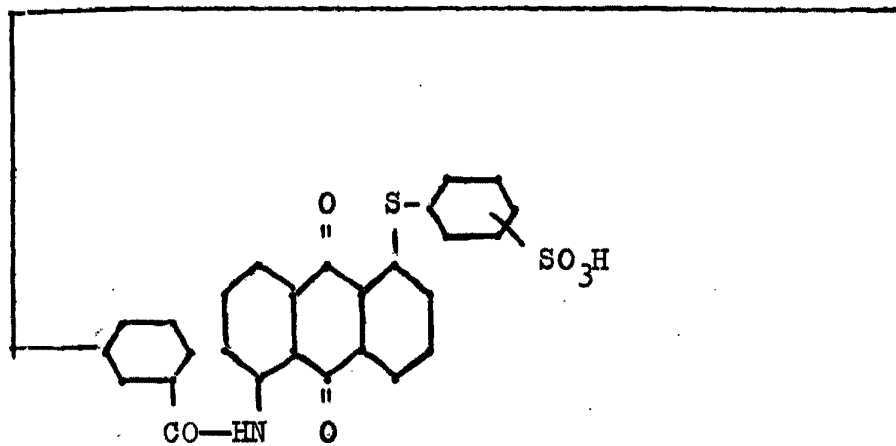
5.

EJEMPLO 1.

10.



15.



20.

25.

12,6 partes del producto de condensación de ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico y ácido 1-aminobenceno-3-carboxílico finamente pulverizado se suspenden en 150 partes de nitrobeneno seco, y se tratan con 12 partes de clo-

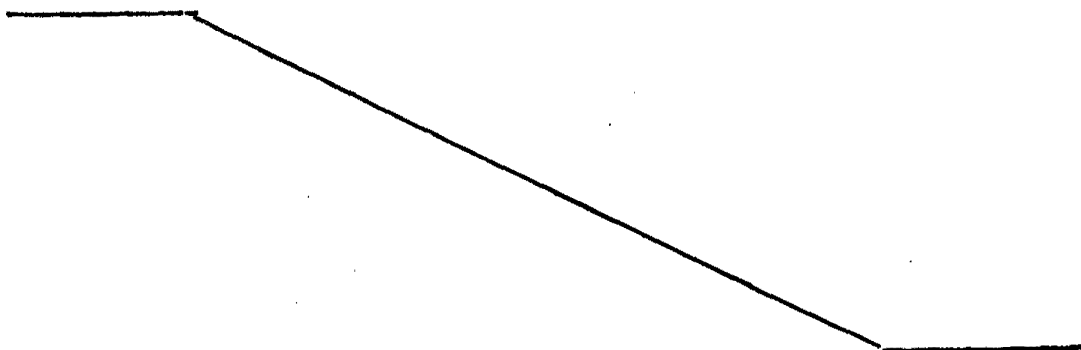


275988

5. rubo de tionilo y 0,5 partes de piridina. Se calienta de 95 a 100° bajo buena agitación durante 2 horas, luego de 130 a 135° durante 1 hora y a continuación todavía durante media hora de 170 a 175°. El cloruro de tionilo excedente se destila a 120° en vacío y después se añaden 16 partes de 1-amino-5-fenilmercaptoantraquinona. Se condensa 3 horas entre 120 y 125° y otras 3 horas entre 140 y 145° y seguidamente todavía 1 hora a 170°. Después de enfriado a temperatura ambiente se filtra, se lava con nitrobenceno, luego con metano y se seca en vacío a 90°.

10. 24 partes de este producto de condensación se agregan entre 4 y 8° a 400 partes de oleum al 2% y se agita una hora, luego la solución se lleva fuera del hielo, y el ácido de colorante se aísla mediante filtración y se lava con agua. El depósito de filtro de succión se lava con agua y se colora al pH 8,0 con solución de hidróxido sódico. Luego se añaden 24 partes de dinaftilmetandisulfonato sódico y se evapora bajo agitación a 80° para el desecado.

15. Se obtiene así un polvo de color rojo, que se disuelve en agua rápidamente y tiene algodón y celulosa regenerada con tinas azules que tiran a rojo según los métodos usuales de teñido a la tina en tonos rojoescarlatas de muy buena resistencia a la humedad y característico teñido fuerte de parte a parte.





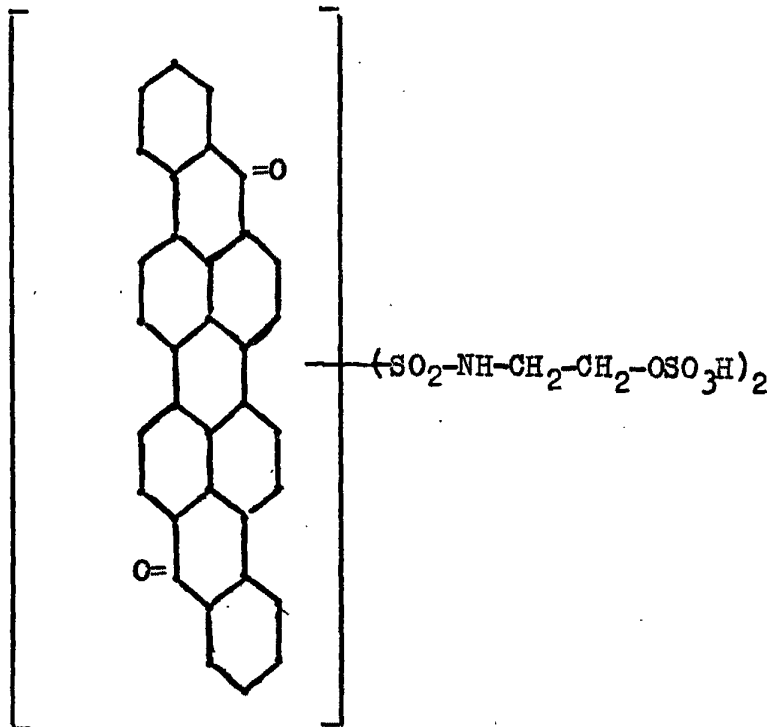
276988

Con la utilización de 10 partes del colorante de la fórmula

5.

10.

15.



20.

se obtiene asimismo un preparado claramente soluble en agua, que da sobre celulosa tonos azules, si se realiza en un preparado análogo en conformidad con los datos anteriores con una mezcla de 10 partes de urea y 10 partes de dinaftilmetandisulfonato sódico o con la mezcla de 25 partes de urea y 25 partes de dinaftilmetanadisulfonato sódico.

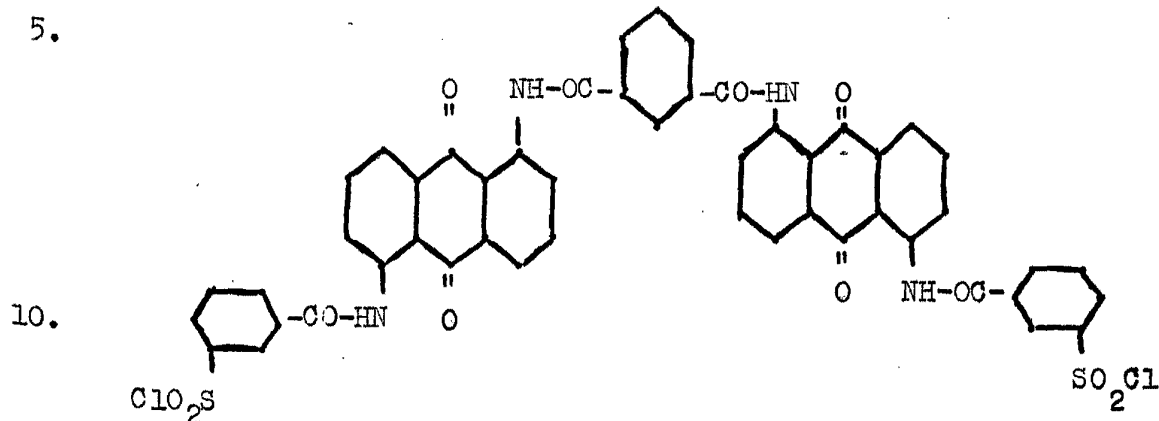
25.



276988

EJEMPLO 2.

10 partes del colorante de la fórmula



15. se introducen en una solución de 16 partes en volumen de solución al 30% de hidróxido sódico y 12 partes de hidrosulfito sódico en un litro de agua y se agita al propio tiempo entre 40 y 45°, hasta que queda dispuesta la solución de tina. Después se reoxida el colorante mediante inyección de aire y se precipita mediante adición de 20 partes de cloruro sódico como sal sódica secundaria y se aísla mediante filtración. La torta filtrada húmeda se empasta con 10 partes de urea y se seca. Se obtienen 20 partes de un polvo colorante fácilmente soluble en agua con un color amarillo, que, según los procedimientos usuales de teñido a la tina, tiñe lana y celulosa regenerada en tonos amarillos iguales, sólidos al agua caliente y sosa caliente.
- 25.

Se utiliza en este ejemplo, en lugar de urea, la misma dosis de lejía sulfúrica o sacarosa, se obtienen, así, preparados con solubilidad al agua análogamente buena.

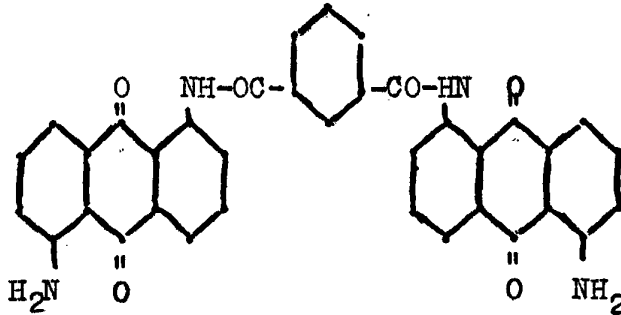


275988

El disulfocloruro del colorante utilizado en este ejemplo como materia prima, se puede obtener de la forma siguiente.

3,1 partes de diamina de la fórmula

5.



10.

15.

se disuelven en 100 partes de nitrobencono hirviendo y después de enfriado a 130°, se trata con una solución caliente de 2,8 partes de sulfocloruro m-benzoico en 20 partes de nitrobencono.

20.

Además se añade 0,1 partes de piridina exenta de agua y se acila durante 1 hora entre 120 y 125°, se enfría a temperatura ambiente y se aísla el disulfocloruro del colorante en forma usual mediante filtración. El depósito de filtro de succión puede liberarse con metanol del nitrobencono adherido y se seca en vacío entre 60 y 70°.

25.

Receta de color (Procedimiento Pad-Jig):

Un tejido de algodón se trata hasta una absorción de líquido del 70% con una solución, que contiene en 1000 partes de agua, 40 partes del preparado de colorante soluble en agua descrito en el ejemplo 2.



276988

5. Seguidamente, se revela o bien se entina el tejido durante 30 minutos a 50° en un baño, que contiene sobre 1000 partes de agua, 20 partes en volumen de solución al 30% de hidróxido sódico, 18 partes de hidrosulfito sódico y 18 partes de cloruro sódico. Después del teñido se oxida el material teñido, se lava, se acidifica, se lava nuevamente bien y se enjabona hirviendo. Se obtiene una coloración amarilla.

10. Si en lugar de 18 partes de hidrosulfito sódico, se utilizan 9 partes de bióxido de tiourea, se obtienen resultados igualmente buenos.

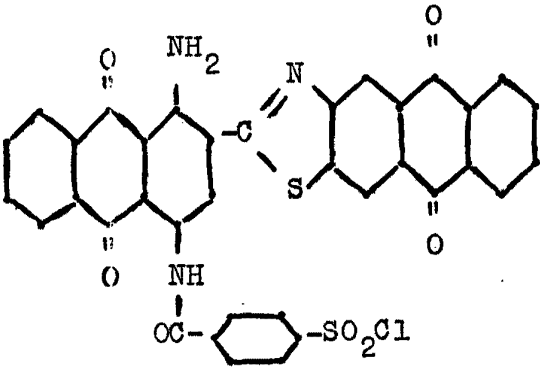
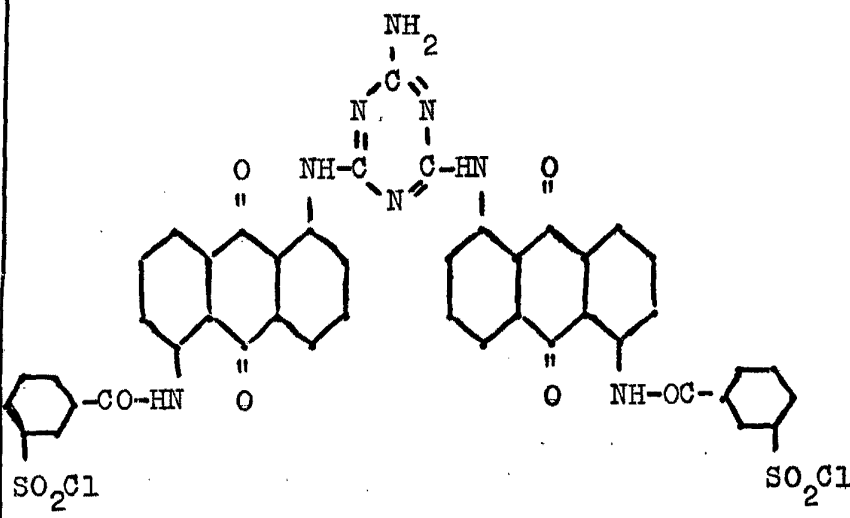
EJEMPLO 3.

15. Se transforman los colorantes indicados en la columna II de la tabla siguiente, como se indica en el ejemplo 2, en los preparados de colorantes correspondientes solubles en agua, se obtienen así, según los procedimientos usuales de teñido a la tina, coloraciones de igualdad característica con los matices indicados en la columna III

I	II	III
1		azul



270988

I	II	III
5.   10.	<p>2</p> 	azul
15.   20.  25.	<p>3</p> 	naranja dorada



276988

I	II	III
5.		amarillo
10.		gris aceituna.
20.		verde aceituna.

5.

10.

10.

20.

25.



276988

I	II	III
5.	<p>7</p>	<p>azul</p>
10.	<p>8</p>	<p>azul</p>
20.	<p>9</p>	<p>naranja</p>

30.



276988

5.

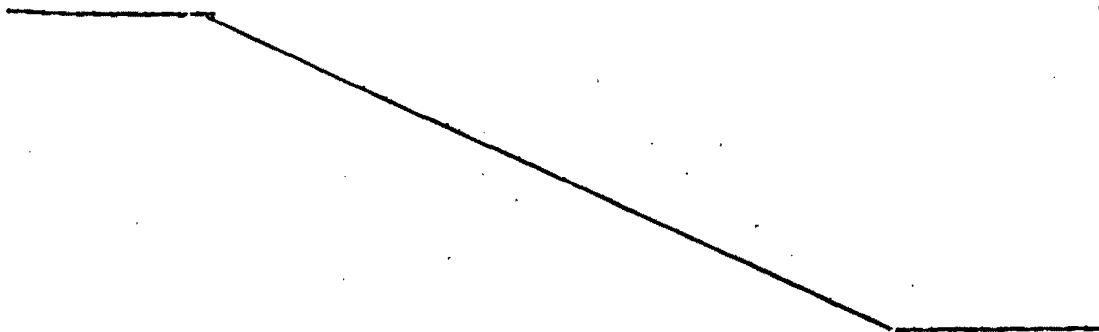
10.

15.

20.

I	II	III
		<p>amarillo</p>

Los sulfocloruros de colorantes representados en esta tabla pueden obtenerse, por ejemplo de los correspondientes productos intermedios de colorantes, que contienen grupos amino acilables, mediante acilación con los dicloruros carboxisulfónicos y calentado en nitrobenzeno.



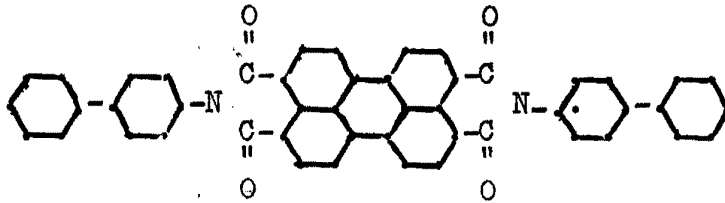


270028

EJEMPLO 4.

7 partes del compuesto de la fórmula

5.



10.

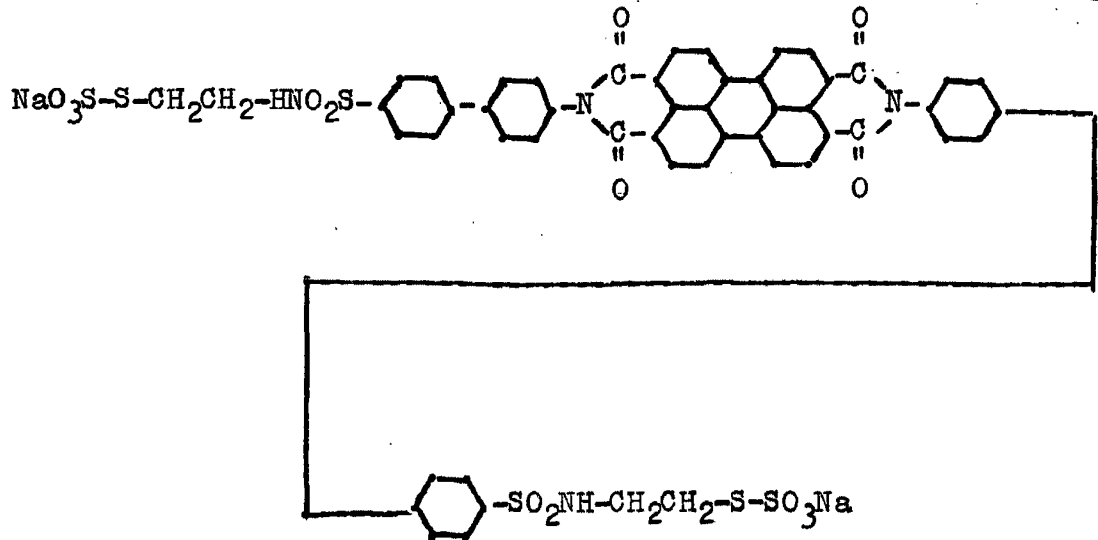
se disuelven en 100 partes de ácido clorosulfónico u se agita durante 4 horas a 20°. Luego se vierte con precaución sobre hielo, el sulfocloruro precipitado se decanta y se lava con agua helada. El sulfocloruro húmedo se introduce entre 0 y 5° en una solución de 16 partes de ácido beta-aminoetiltiosulfúrico y 2 partes en volumen de lejía de sosa al 30% en 300 partes de agua (pH=9,1), con lo cual se procura que el pH quede constante mediante adición gota a gota de la solución de hidróxido sódico al 30%. Luego se deslie a temperatura ambiente por la noche a un pH de 9,0 a 9,2. Después se coloca el valor del pH a 7,2 con ácido clorhídrico 1n, y se aísla el colorante de la fórmula

15.

20.



228988



5.

10.

15.

20.

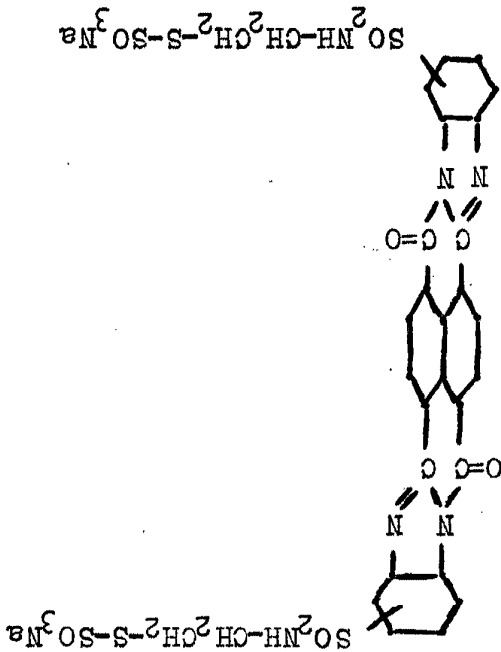
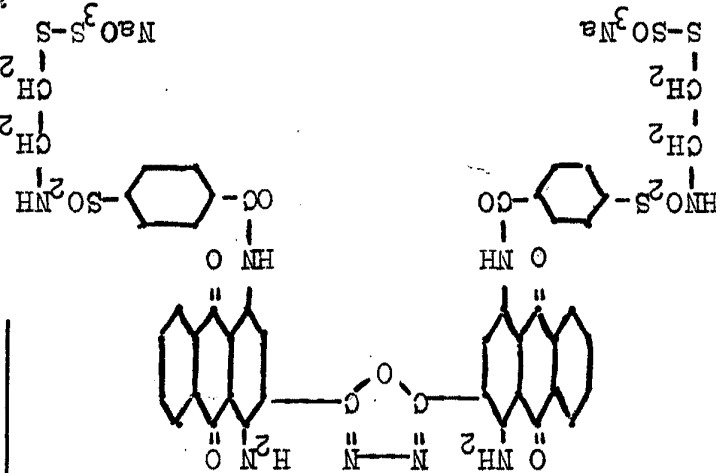
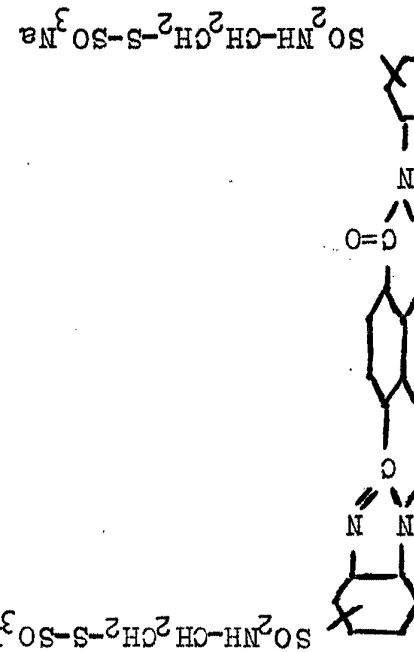
25.

mediante filtración. El depósito de entrada de succión se em-  
pasta con 4 partes de urea y se seca a 50° en vacío.

Se obtiene así un preparado de color soluble en  
agua, que es muy valioso en el teñido a máquina, y tiñe  
algodón en tonos rojos claros de muy buena resistencia a  
la humedad.

EJEMPLO 5.

Se utilizan los colorantes representados en la co-  
lumna II de la siguiente tabla y se transforman mediante adi-  
ción del 10 al 40% de su peso de urea, dextrina o lejía sul-  
fúrica en los preparados de color de acuerdo con la inven-  
ción, así se obtienen especialmente preparados de color so-  
lubles en agua indicados principalmente para el teñido a má-  
quina, tiñe algodón y celulosa regenerada en los tonos de co-  
lor indicados en la columna III.

III									
Narenja						szul			
I									
2									

25.

20.

15.

10.

5.



276988

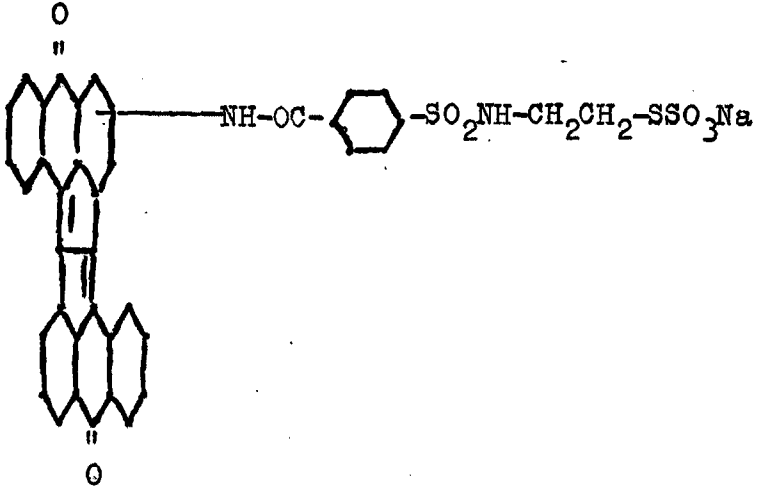

73

= 17 =

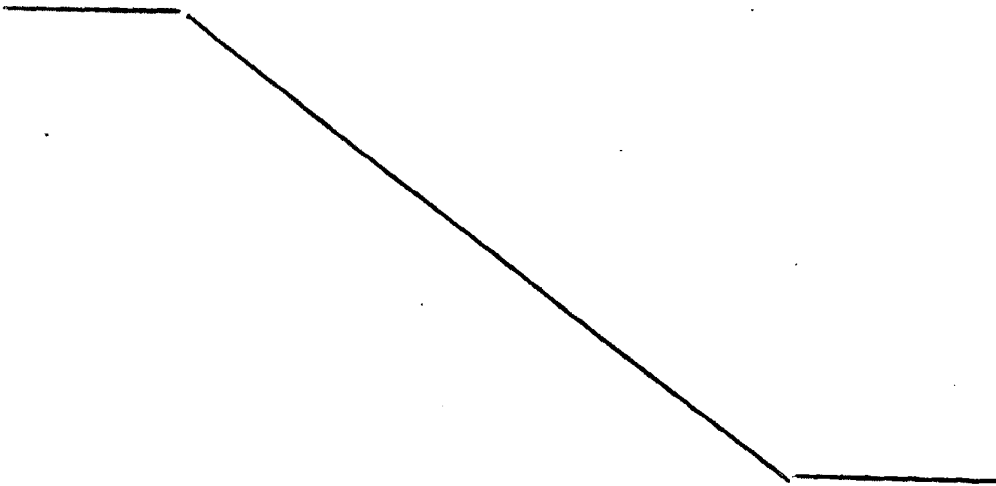




276988

I	II	I II
5.	 <p>5</p> <p>NH-OC--SO<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SSO<sub>3</sub>Na</p>	pardo
10.		
15.		
20.		

Los colorantes representados en esta tabla pueden obtenerse de los sulfocloruros de colorante mediante condensación con los ácidos aminotioalkilsulfúricos correspondientes, como en el ejemplo 4 descrito.



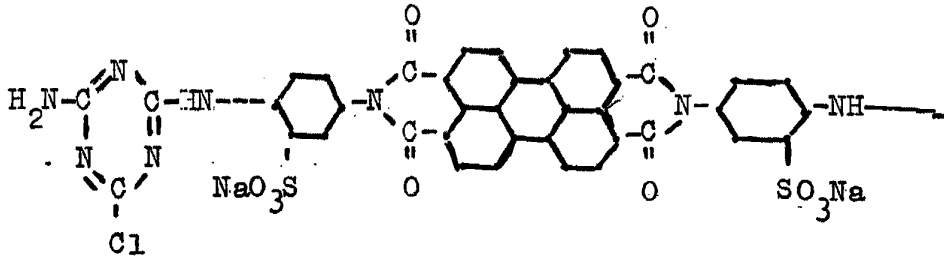


276988

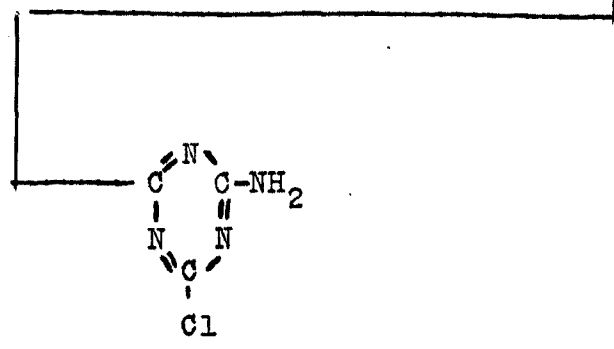
EJEMPLO 6.

10 partes del colorante de la fórmula

5.



10.



15.

se muelen intimamente con una mezcla de lignosulfonato sódico y 2 partes de urea en un molino de bolas o en un molino de cilindros. Se obtiene un preparado de colorante fácilmente soluble en agua fría, con matices a la tina rojo brillantes mediante procedimiento frío permanente en forma sencilla.

20.

Receta de tinte

25.

Se amontona un tejido de algodón con una solución de 30 g/l de colorante y 50 g/l Na<sub>2</sub>S/calc. a una temperatura de 20 a 30°, luego se apila, se embala con una lámina de plástico y se deposita durante 12 horas. Después se enjuaga, se oxida, se enjabona hirviendo, se enjabona de nuevo y se seca. Se obtiene así una coloración roja muy igual y permanente.

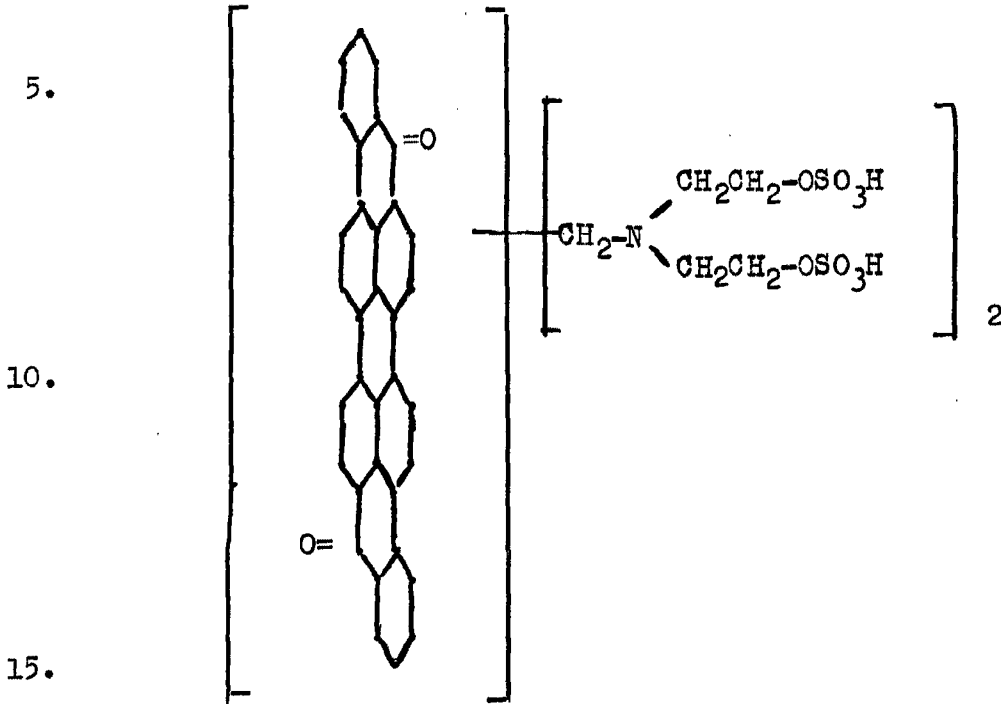
30.



276988

EJEMPLO 7.

Ocho partes del colorante de la fórmula



20. se empasta, como depósito húmedo de filtro de succión con 4 partes de amida mixta (mezcla técnica de para- y orto-toluolsulfamida, como se presenta para la fabricación de sacarina) y el valor del pH de la pasta flúida se regula a 8,6 con solución de hidróxido sódico diluído. Luego se seca en vacío o en pulverizador a temperatura elevada. Se obtiene un preparado colorante bien soluble en agua.

25. Se obtiene un preparado de colorante con solubilidad igualmente buena, si se utiliza en lugar de amida mixta la misma dosis del producto de condensación de alfa-naftilsulfamida con óxido de etileno. Se obtienen asimismo buenos resultados con los correspondientes productos de condensación de naftalen-2,6-disulfamida, naftalen-2,7-disulfami-

30.

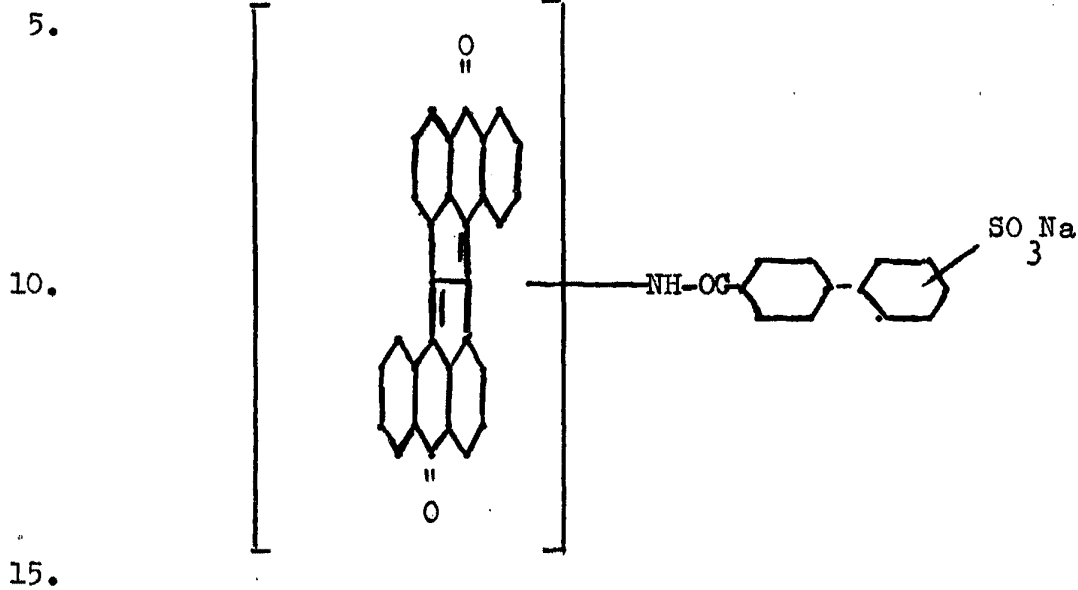


276988

da, o tetralinsulfamida con óxido de etileno.

EJEMPLO 8.

Doce partes del colorante de la fórmula



20.

se empastan como depósito húmedo de filtro de succión con 4 partes de urea y 2 partes de lignosulfonato sódico, y luego se seca en vacío. Se obtiene un preparado de colorante bien soluble en agua, que tñe algodón y celulosa regenerada con la tina de bisulfito en tonos pardos de extremada resistencia a la luz.

En este ejemplo se utiliza en lugar de la urea, la misma dosis de lejía sulfítica, y se obtiene así un preparado con solubilidad al agua, análogamente buena.

25.

El colorante utilizado en este ejemplo puede prepararse según métodos conocidos, mediante acilación de monoaminocediantrona con cloruro difenilcarboxílico. Para la sulfonación se disuelven 2 partes del colorante en 30 partes de oleum (1% de contenido de SO<sub>3</sub>) y se agita 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla de sulfonación se distribuye sobre

30.

hielo, el ácido sulfónico del colorante se aísla mediante fil-



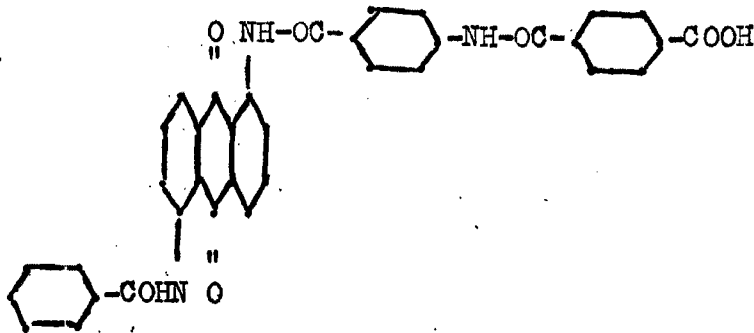
270938

tración y el depósito de filtro de succión se coloca a un pH de 9 con solución de hidróxido sódico diluido.

EJEMPLO 9.

2,5 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

15.

como depósito húmedo de filtro de succión entinado se empastan, como se describió en el ejemplo 2, con 2,5 partes de dinaftilmetandisulfonato sódico, la pasta se diluye con agua en un 25% y se muele durante toda la noche en un molino de bolas. Así se obtiene una pasta de colorante que se disuelve claramente en agua caliente con colores amarillo anaranjados y que es adecuada especialmente para el teñido a máquina de algodón y celulosa regenerada se tifen con la tina de bisulfito en tonos amarillos en agua hirviente y sosa hirviente de muy buena resistencia a la luz.

20.

25.

El colorante utilizado en este ejemplo puede obtenerse de la forma siguiente:

30.

Una suspensión de 2,3 partes de 1-(4'-aminobenzoylamino)-5-benzoylaminoantraquinona en 60 partes de o-diclorobenceno se tratan a 120° con 1,0 partes de cloruro de p-carboxibenzoylo, se agita a 165° durante 30 minutos y se refrigera. El colorante cristalino se aísla mediante filtración, se lava con alcohol caliente y se seca.

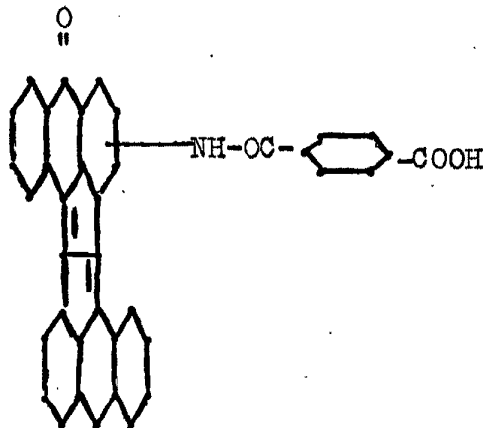


EJEMPLO 10.

276988

2,5 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

se tratan con 2,5 partes de dinaftilmetandisulfonato sódico, como en el ejemplo 9 descrito, a una pasta de 25%. La pasta de colorante así obtenida se disuelve fácilmente para diluir en agua, caliente en una solución parda clara, que es indicada para el tñido de cuerpos enrollados duros o tejidos plegados apretadamente.

15.

20.

Algodón y celulosa regenerada se tiñen con la tina de bisulfitoalcalino en tonos pardos de extremada resistencia a la humedad y a la luz.

El colorante utilizado en este ejemplo puede obtenerse de la siguiente forma:

25.

Una suspensión de 2,2 partes de aminoacediantrona en 70 partes de nitrobenzono se tratan a 120° con 1,0 partes de cloruro p-carboxibenzoilo, se agita una hora a 165°, se añaden 0,2 partes de piridina y se agita después todavía 24 horas a esta temperatura. El colorante cristalino

30.

obtenido se filtra, se lava con etanol caliente y se seca en vacío.

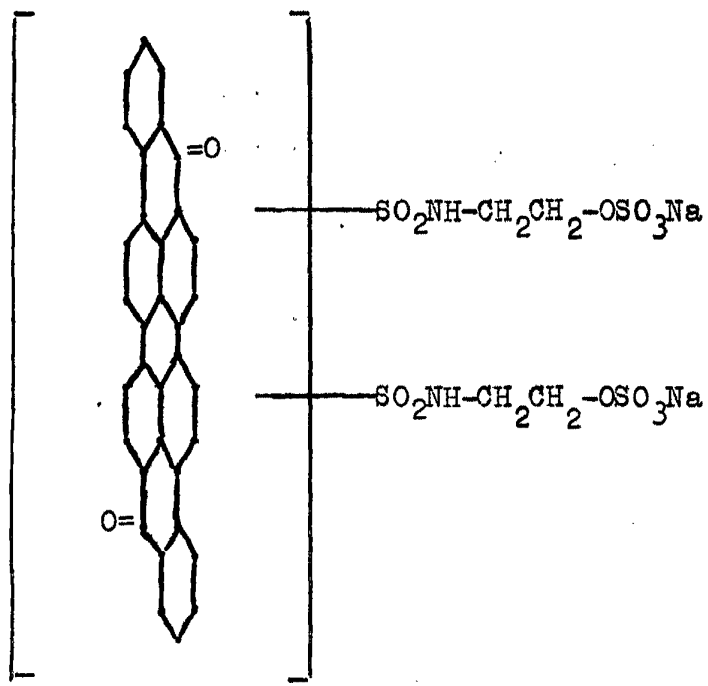


276988

EJEMPLO 11.

10 partes del colorante de la fórmula

5.  
10.  
15.



20.  
25.

se muelen durante 4 horas en un molino de bolas con 5 partes de benzoato de un humectante y dispersante catiónico, que se obtiene mediante cuaternización del producto de monocondensación del ácido oleico con etilendiamina, y 85 partes de agua hasta una pasta colorante al 10%. La pasta de colorante así obtenida se disuelve muy fácilmente en agua caliente y es indicada para el teñido a máquina, por ejemplo para teñir cuerpos arrollados duros de algodón o de celulosa regenerada, en tonos iguales, azules que tiran a rojo.



N O T A 276988

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas nº 5241/61 del 4 de Mayo de 1961 y nº 2336/62 del 26 de Febrero de 1962, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos preparados de colorantes, en forma seca o en pasta, caracterizado porque se mezcla un disolvente o diluyente con colorantes de tina que muestran grupos que se hacen solubles en agua y eventualmente se seca.
10. 2. Procedimiento, en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado, porque se utiliza como disolvente, humectantes, dispersantes o coloides de protección.  
3. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza dispersores exentos de iones.
15. 4. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como disolvente; lejía sulfúrica, ácido dinaftilmetandisulfónico, ácido diisopropilnaftalensulfónico o ácido dibutilnaftalensulfónico, urea o sacarosa.
20. 5. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan colorantes a la tina que contienen grupos sulfo y/o carboxi.
25. 6. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan colorantes a la tina conteniendo grupos sulfato.

276988



7. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan colorantes a la tina que contienen grupos de tiosulfato.

5. 8. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se añaden los disolventes para el aislado de los colorantes a la tina sobre su mezcla de preparación o bien a la materia del filtro.

10. 9. Procedimiento, en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado, porque se utiliza del 5% al 300% de disolvente (sobre la dosis de colorante).

10. Procedimiento para la preparación de nuevos preparados de colorantes.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de Mayo de 1962.

GIBA SOCIETE ANONYME

20. P. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

R.P.