

299573



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE PLASTICOS COLOREADOS EN SU MASA".

-----  
Memoria descriptiva

5      Es conocido ya el procedimiento de obtención de productos coloreados en su masa de hilado, como fibras, hojas u otros cuerpos de forma de plásticos semisintéticos o sintéticos, moldeados partiendo de soluciones acuosas, añadiéndole a la masa de hilado, antes de su conformación definitiva, una dispersión acuosa de un adecuado pigmento finamente distribuido, por ejemplo de un pigmento azoico o de ftalocianina, dándole luego su forma a la masa de manera corriente. Sin embargo, las partículas de pigmento empeoran



299573

10 la hilabilidad de la masa y, además, no pueden obtenerse productos coloreados transparentes.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse productos coloreados en su masa, como por ejemplo fibras, hojas u otros cuerpos de forma partiendo de plásticos semisintéticos o sintéticos, moldeados partiendo de soluciones o de pastas acuosas, añadiéndoles a las masas de plástico, antes de su conformación definitiva, una solución acuosa de un pigmento azoico que posee cuando menos un grupo débilmente ácido o un grupo transformable en un tal grupo mediante bases fuertes, o de un pigmento de ftalocianina que contiene en su molécula varios grupos arilamídicos de ácido sulfónico o alquilamídicos de ácido sulfónico, que se obtiene por disolución de los pigmentos recurriendo a un compuesto cuaternario de superficie de separación activa, o de una solución acuosa de dicho compuesto cuaternario y eventualmente de un medio que actúa de manera fuertemente básica, así como, eventualmente, de un disolvente orgánico.

Para la ejecución del procedimiento según la invención, se hace primero, convenientemente, una solución acuosa concentrada, y respectivamente hidratada, del pigmento, disolviendo el pigmento en el compuesto cuaternario de superficie de separación activa, o en su solución acuosa, eventualmente con empleo simultáneo de un medio de acción fuertemente básica y eventualmente de un disolvente orgánico. Para ello, se disuelve el pigmento, de ser posible, a temperatura ambiente, y a veces también a temperatura aumentada hasta 100° C. aproximadamente, en la mayoría de los casos hasta 80° C. aproximadamente, en el medio auxiliar catiónico o en una solución acuosa preferiblemente concentrada al 40-70% del medio auxiliar catiónico. La canti-



299573

dad del medio auxiliar de superficie de separación activa necesaria para ello es, en general, de 3 a 40 veces, y preferiblemente de 3 a 10 veces superior a la cantidad en peso del pigmento empleado. En la práctica, se tenderá a mantener lo más pequeña posible la cantidad del medio auxiliar. En muchos casos, por ejemplo con pigmentos muy difíciles de llevar a solución, o especialmente cuando el medio auxiliar de superficie catiónicamente activa no es suficientemente alcalino, puede convenir añadir, para la obtención de una solución concentrada de pigmento, un medio de acción fuertemente básica, así como, eventualmente, un disolvente orgánico. Se añade para ello una cantidad de una base fuerte, así como eventualmente de un adecuado disolvente orgánico, hasta obtener una solución clara de pigmento. La cantidad de la base fuerte para añadir eventualmente es medida de forma que se regula un valor pH de por lo menos 12. La cantidad del disolvente orgánico para añadir eventualmente es mantenida lo más pequeña posible por razones de economía. En general, bastan hasta 10 partes en peso aproximadamente del disolvente orgánico cada 1 parte en peso del pigmento.

En muchos casos, especialmente con colorantes particularmente difíciles de llevar a solución o de mantener en solución, puede ser conveniente añadir a las soluciones de pigmento, para su estabilización, un glicol de polialquileno de elevado peso molecular, especialmente un glicol de polietileno de un peso molecular de aproximadamente 150 a 5000. En lugar de los glicoles de polialquileno, o juntamente con los mismos, pueden emplearse también otros productos no ionógenos, por ejemplo compuestos que contienen productos de adición de óxido de etileno a grupos hidroxílicos o amínicos, como por ejemplo alcoholes,

299573



ácidos grasos, alquifenoles, aminas y similares.

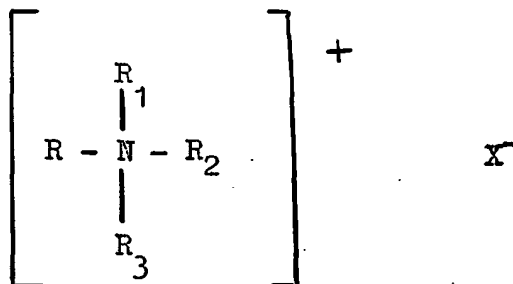
70 La solución concentrada de pigmento es añadida directamente a la masa de materia artificial hidratada antes de su conformación definitiva, aunque puede también ser diluida primero con agua que contiene eventualmente álcali hasta obtener la concentración deseada del pigmento. Si, al diluir con agua o al almacenarse las soluciones de pigmento en cuya obtención se hubieran empleado 75 cantidades demasiado pequeñas de medios catiónicamente activos, se produjeran enturbiamientos, éstos podrían ser eliminados con facilidad mediante una ulterior adición de substancia catiónicamente activa y de superficie de separación activa.

80 Como medios auxiliares cuaternarios de superficie de separación activa para emplear según la invención, son de considerar los medios auxiliares catiónicos en los cuales el catión representa la parte más grande de la molécula. Como compuestos catiónicos de superficie de separación activa adecuados, son de considerar ante todo los productos de cuaternización derivados de 85 aminas grasas, debiéndose entender por aminas grasas las aminas alifáticas con un resto de alquilo de 8 - 22 átomos de C aproximadamente. Pueden emplearse las bases de amonio o también sus sales con ácidos inorgánicos u orgánicos, como por ejemplo ácidos hidrohalegenados, ácido acético, ácido sulfúrico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido tartárico, de los cuales 90 se obtienen, por adición de álcali, las bases correspondientes. Preferiblemente, las bases amónicas son empleadas directamente. También puede emplearse una mezcla de distintos medios auxiliares cuaternarios de la clase mencionada. Son de considerar los compuestos amónicos cuaternarios de la fórmula general

299573



95



100

donde R representa un resto orgánico de alto peso molecular con cuando menos 8 átomos de carbono, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan restos de alquilo, de aralquilo o de arilo, que eventualmente pueden tener sustituyentes o formar, juntamente con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico, y X representa un anión.

105

R puede ser un resto de hidrocarburo alifático, de cadena recta o ramificada, con 8 - 22 átomos de carbono, que puede contener en la cadena uno o varios dobles enlaces, heteroátomos, como por ejemplo átomos de oxígeno o eventualmente átomos de nitrógeno cuaternizados, o grupos funcionales como por ejemplo grupos de ácido carboxílico. R puede representar además un resto aromático, hidroaromático o cicloalifático, que puede llevar cadenas alifáticas laterales. Los restos de alquilo, de aralquilo o de arilo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden ser iguales o distintos y contener eventualmente sustituyentes, por ejemplo átomos de halógeno, grupos oxialquílicos o grupos de éter glicólico de polialquileno.

110

Los mismos pueden también formar, juntamente con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico, por ejemplo un anillo de piridina o de morfolina. El anión X puede representar el grupo hidroxílico, pero también el resto monovalente de un ácido inorgánico u orgánico; por ejemplo, puede representar el resto de un ácido hidrohalogénico, como el ácido clorhídrico o bromhídrico, o de otro ácido inorgánico, por ejemplo del ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o el resto de un ácido carboxílico orgánico, por ejemplo del ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido láctico,

115

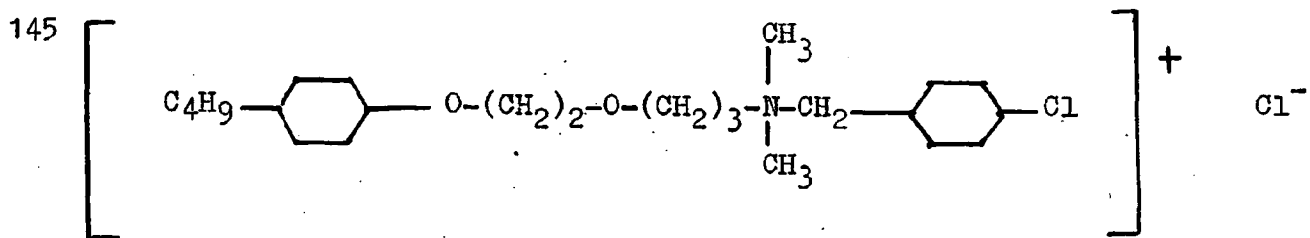
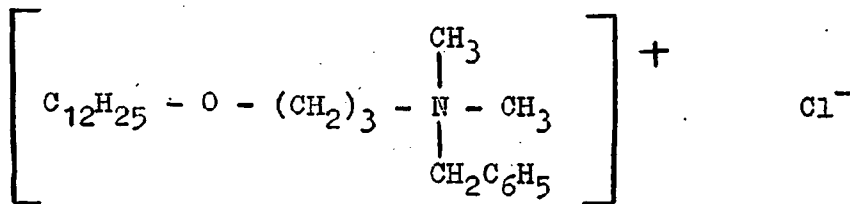
120



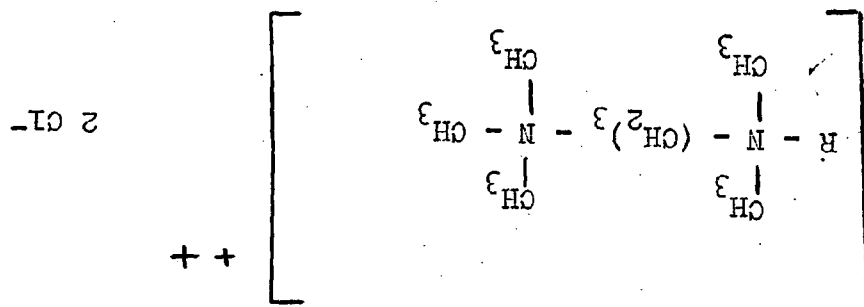
299573

125 ácido tartárico, ácido glucónico, ácido cítrico o ácido benzoico, o el resto de un ácido sulfónico orgánico, por ejemplo del ácido metansulfónico o del ácido benzolsulfónico.

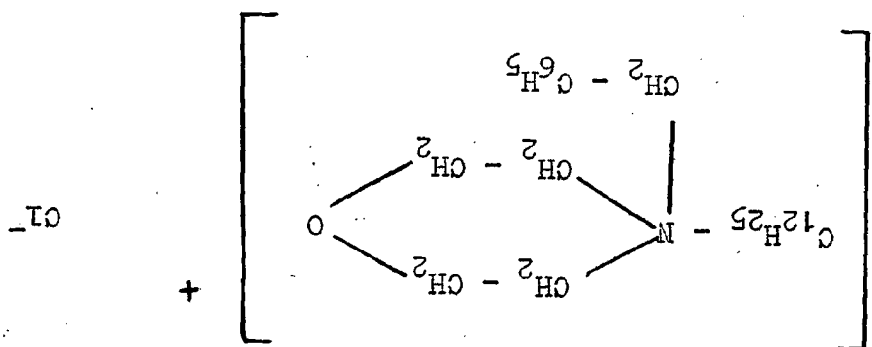
130 Son adecuados compuestos amónicos cuaternarios, por ejemplo: el cloruro dodecil-dimetil-bencilamónico, el cloruro oleil-trimetil-amónico, el cloruro diestearil-dimetil-amónico, el cloruro lauril-dimetil-oxietil-amónico, el cloruro dodecil-di(oxietil)-metil-amónico, el cloruro dodecil-dimetil-vinil-amónico, el cloruro dodecil-di(oxidietoxi)etil-bencil-amónico, el cloruro nonilfenil-dimetil-bencil-amónico, el cloruro amónico de éter oleil-di(oxietil)-etileno glicólico, el cloruro oleil-dimetil-oxietil-amónico, el cloruro alquilo de grasa de coco-di(trietilenoglicoléter)-bencil-amónico, el cloruro alquilo de grasa de coco-dimetil-bencil-amónico, el cloruro alquilo de grasa de coco-dimetil-gama-oxipropil-amónico, el cloruro diestearil-dimetil-amónico, el cloruro trioctil-metil-amónico, el cloruro alquilo de grasa de coco-dimetil-omega-oxipropil-amónico y los compuestos de  
140 las fórmulas



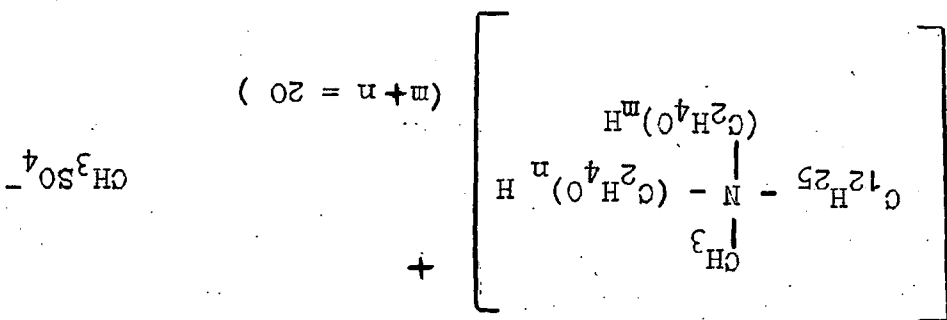
(R = resto de alquilo de grasa de coco)



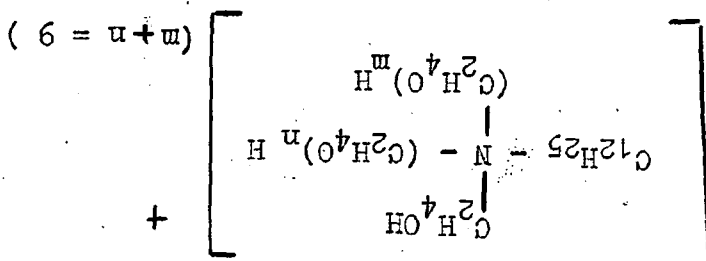
160



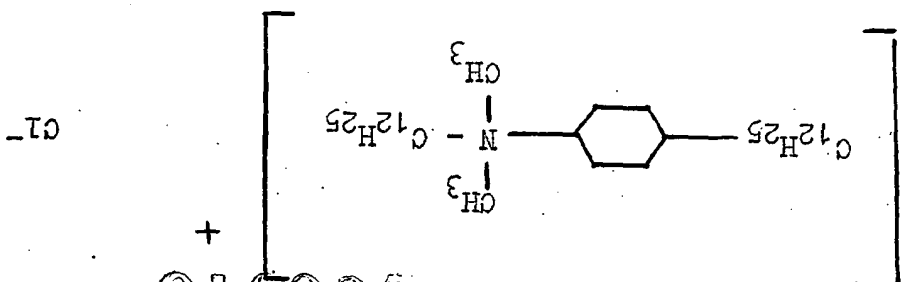
155



OH<sup>-</sup>



150



299573





299573

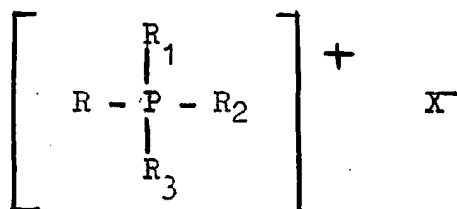
165

A menudo, han resultado adecuados también los compuestos catiónicamente activos derivados de bases heterocíclicas nitrogenadas, como piridina o morfolina, como por ejemplo el cloruro de dodecil-metil-morfolinio, el cloruro de lauril-piridinio, el sulfato de hexadecil-N,N'-dimetil-bencimidazolinio.

170

Como compuestos catiónicos de superficie de separación activa, pueden emplearse, además, compuestos cuaternarios de fosfonio de la fórmula general

175



180

donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> así como X tienen el significado anteriormente indicado. Son adecuados compuestos cuaternarios de fosfonio, por ejemplo: cloruro de dodecil-dimetil-bencil-fosfonio, cloruro de dodecil-trimetil-fosfonio, cloruro de dodecil-dimetil-oxietil-fosfonio, cloruro de alquilo de grasa de coco-dimetil-bencil-fosfonio, cloruro de oleil-dimetil-bencil-fosfonio.

185

Han resultado particularmente adecuados aquellos medios auxiliares catiónicos que contienen en la molécula restos de éter de glicol de polialquileno, y especialmente restos de éter de glicol de polietileno y/o de polipropileno. Para ello, se emplean preferiblemente productos que contienen en la molécula cuando menos 4, y en general hasta aproximadamente 40, y preferiblemente 6-30, unidades de éter de glicol de alquileo de la fórmula -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O-(n=2 o 3). En la fórmula general

190



299573

de los medios auxiliares catiónicos, estos restos de éter de glicol de alquileno se encuentran con preferencia en los radicales  $R_1$  y respectivamente/o  $R_2$  y respectivamente/o  $R_3$ .

195

Los grupos oxialquílicos y respectivamente los restos de éter de glicol de polialquileno pueden estar ligados directamente, o también a través de restos alifáticos o aromáticos, al átomo de nitrógeno. Los grupos hidroxílicos de fin de cadena de los restos de éter glicólico pueden además ser eterificados mediante alcoholes mono- o plurifuncionales, o esterificados mediante ácidos inorgánicos u orgánicos.

200

Como disolventes orgánicos que pueden emplearse eventualmente al propio tiempo, son de considerar prácticamente todos los disolventes orgánicos no ácidos o mezclas de disolventes solubles en agua. En primer lugar, son de considerar los alcoholes, éteres, amidas ácidas, cetonas y ésteres, como por ejemplo etanol, butanol, diglicol etílico, tiodiglicol etílico, glicoles de polialquileno, especialmente glicoles polietilénicos con pesos moleculares de hasta 5000 aproximadamente, dimetilformamida, trisdimetilamida de ácido fosfórico y acetona, y además sulfóxido de dimetilo. Preferiblemente, se renuncia al empleo de un disolvente orgánico cuando tiene importancia una elevada transparencia del producto coloreado. Sin embargo, no repercuten desfavorablemente en este sentido los poliglicoles de elevado peso molecular.

205

210

215

Como medios de acción fuertemente básica que pueden eventualmente ser empleados, se utilizan las bases fuertes orgánicas o inorgánicas, y preferiblemente los hidróxidos alcalinos o amoníaco, adecuados para transformar en las bases corres-

220



299573

pondientes las sales de amonio. Como pigmentos de ftalocianina son de considerar los colorantes de ftalocianina insolubles en agua que contienen preferiblemente 2 - 4 grupos de arilamida de ácido sulfónico o grupos de alquilamida de ácido sulfónico. Es-  
225 tos colorantes pueden obtenerse, por ejemplo por el procedi-  
miendo de la Patente alemana 696 591, por transformación de clo-  
ruros de ácido ftalocianinsulfónico que contienen metales con  
aminas aromáticas, como por ejemplo anilina, toluidinas, xilidi-  
nas, etilanilinas, anisidinas, fenetidinas o naftilaminas, que  
230 pueden contener otros sustituyentes no solubilizantes en agua,  
como átomos de halógeno, grupos nítricos, trifluorometílicos,  
ciánicos, acílicos, de ésteres de ácido carboxílico y de amida  
de ácido carboxílico, o con aminas alifáticas, como por ejemplo  
metilamina, propilamina, butilamina o bencilamina.

235 Como pigmentos azoicos son de considerar para el procedi-  
miento de la presente invención todos los pigmentos azoicos en  
los cuales hay cuando menos un grupo de acción débilmente ácida,  
es decir un átomo de hidrógeno susceptible de sustitución, o  
cuando el mismo puede ser formado por transposición interna ba-  
240 jo la acción de fuertes bases. Tales grupos son, por ejemplo:  
los oxigrupos enlazados con núcleos aromáticos, grupos de ami-  
das de ácido carboxílico sobre o entre núcleos aromáticos, gru-  
pos de amida de ácido cianúrico, grupos enolizables en compues-  
tos acilacetílicos y pirazolonas, y respectivamente sus derivados  
245 y grupos de amidas de ácido carboxílico presentes en un anillo  
heterocíclico. Son, por ejemplo, de considerar pigmentos azoicos  
de los grupos siguientes:

Pigmentos azoicos de la serie de los colores al hielo sin  
grupos solubilizantes, que se derivan de bases mono- y pluriva-



299573

250 lentes como componentes diazoicos con componentes de acoplamiento. Los componentes de acoplamiento pueden estar constituidos por ejemplo por oxicompuestos aromáticos, como beta-oxinaftalina, o arilidas de ácido oxiarilcarboxílico, como por ejemplo anilida de ácido o-oxiantracencarboxílico o cuerpos de acoplamiento derivados del carbazol, del óxido de difenileno o de imida de difenilo y del benzocarbazol, y además por compuestos enolizables de acilacetilamida, o pirazolonas. En la molécula puede haber uno o varios grupos azoicos.

260 Como plásticos que pueden ser coloreados por el procedimiento de la presente invención son de considerar aquellos plásticos semisintéticos o completamente sintéticos conformados partiendo de soluciones hidratadas. Son plásticos adecuados, por ejemplo, la viscosa, la acetilcelulosa y las celulosas regeneradas por el procedimiento al óxido de cobre y amoníaco, el cloruro de polivinilo y los homopolímeros y copolímeros que 265 contienen grupos nitrílicos, por ejemplo de cianuro de vinilideno, acetato de vinilo y ácido estirolsulfónico. Es particularmente ventajoso el empleo del procedimiento de la invención para el teñido de viscosa.

270 El procedimiento de la presente invención repercute en la práctica de manera particularmente ventajosa gracias a que evita toda obstrucción de las toberas de hilado por acumulación de partículas de pigmento, y por tanto toda indeseable interrupción del hilado.

275 Los productos coloreados en su masa por el procedimiento de la invención poseen, además de sus elevadas propiedades de solidez de los tejidos, un brillo hasta ahora nunca alcanzado. En el caso de productos de gran superficie, como y particular-



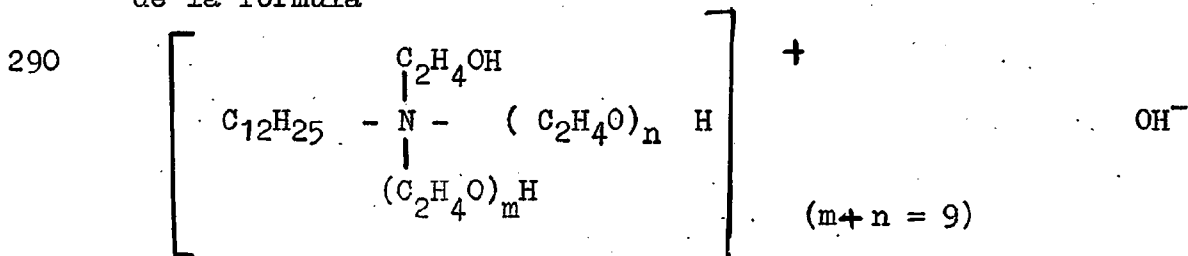
299573

280 mente en el de las hojas, es posible conseguir así una total  
'transparencia de los teñidos.

En los ejemplos siguientes, las partes, siempre que no se indique otra cosa, son partes en peso, y las indicaciones de porcentaje indican porcentajes de peso.

Ejemplo 1

285 Se vierten y remueven 45 partes de un colorante disazoico constituido por 1 mol de 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado y 2 mol de acetoacetilaminobenzol en 860 partes de una mezcla constituida por 235 partes de la base amónica de la fórmula



295 265 partes de poliglicol del peso molecular medio 1000, y 500 partes de agua. A continuación, se añaden 95 partes de una solución acuosa de sosa cáustica al 33% y se calienta removiendo a 70 - 80° C. El colorante de color naranja se disuelve entonces por completo e incluso después de enfriar queda en solución.

300 También se puede proceder uniendo las 860 partes de la mezcla anterior con las 95 partes de solución de sosa cáustica al 33%, calentándolas a 70-80° C. y añadiendo las 45 partes de colorante. Después de remover durante corto tiempo, se produce una completa disolución.

305 Si se añaden 177,7 partes de esta solución de colorante a 5000 partes de una masa de hilado de viscosa no mateada, se obtienen después del paso por los baños de hilado corrientes

299573



310 y el secado 400 partes aproximadamente de fibras coloreadas de un intenso color amarillo de brillo muy particularmente elevado. El colorante está disuelto prácticamente en la fibra. Con un aumento de 500 diámetros no puede reconocerse partícula alguna de pigmento.

315 Naturalmente, el hilado de la masa de hilado de viscosa madura coloreada puede verificarse, en lugar de por toberas de hilado, también por una estrecha y larga hendidura en una cuba de precipitación. De este modo, después de pasar por los baños corrientes, se obtiene una lámina de intenso color amarillo y de transparencia muy particularmente elevada, de brillo excelente y de buenas propiedades de solidez.

320 Se obtienen análogos resultados si se añaden 45 partes del colorante anteriormente mencionado en una mezcla constituida por 95 partes de una solución de sosa cáustica al 33% y 430 partes de un producto de condensación de amina de grasa de coco con 20 mol de óxido de etileno y se cuaterniza con sulfato de dimetilo. Se calienta a 70 - 80° C., disolviéndose por completo 325 el colorante al remover.

Las soluciones de colorante anteriormente mencionadas pueden ser empleadas también para teñir pasta de papel obtenida de celulosa de madera.

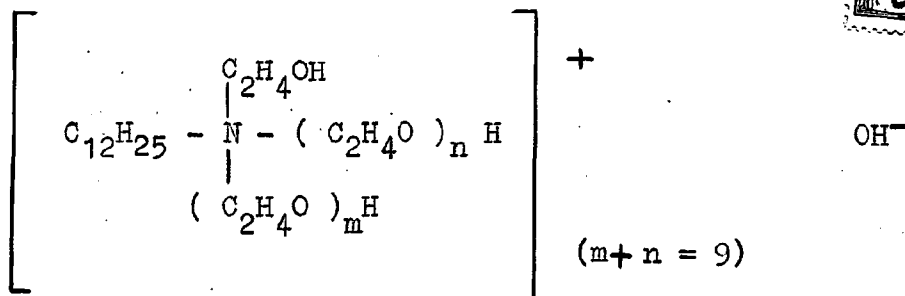
#### Ejemplo 2

330 Se añaden removiendo 45 partes del colorante diazoico de color naranja constituido por 1 mol de 3,3'-dicloro-4,4'-diamidodifenilo y 2 mol de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 955 partes de una mezcla constituida por 235 partes de la base amónica de la fórmula

299573



335



340

265 partes de poliglicol de un peso molecular medio = 1000, y 500 partes de agua. Después de un corto tiempo de remoción, el colorante pasa por completo a disolución a temperatura ambiente con un tono de color claro, profundamente anaranjado.

345

Si se añaden, por ejemplo, 177,7 partes de esta solución de colorante a 5000 partes de una masa de celulosa madura para el hilado, se obtiene, después de pasar por los baños corrientes de tratamiento ulterior y la operación de secado, aproximadamente 400 partes de fibras o láminas de intenso color naranja de brillo muy particularmente elevado, de excelente transparencia y de buenas propiedades de solidez.

350

La anterior solución de colorante puede también ser empleada ventajosamente en la fabricación de tripas para teñir la celulosa durante la operación de hilado. Se obtienen de este modo tripas de transparencia particularmente buena y de gran brillo.

355

En lugar de las 955 partes de mezcla mencionadas en principio, se puede emplear con el mismo éxito también una mezcla constituida por 463,5 partes de un producto de condensación constituido por aminas de grasa de coco con 20 mol de óxido de etileno, cuaternizadas con sulfato de dimetilo y 28 partes de una solución de sosa cáustica al 33%, para la solución y la estabilización de las 45 partes de colorante.

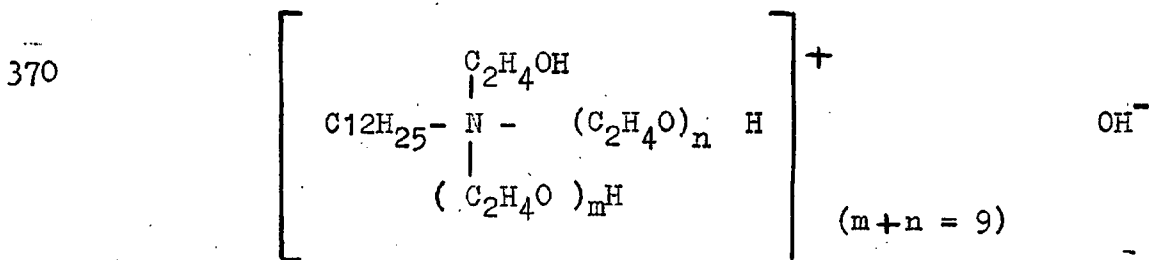
360

299573



Ejemplo 3

Se añaden a 25 - 30° C., removiendo, 22,5 partes del colorante monoazoico rojo obtenido por diazotación de 2,5-  
 365 dicloroanilina y acoplamiento con 2,3-oxinaftoilanilina, en una mezcla ya preparada, constituida por 20,5 partes de una solución acuosa de sosa cáustica al 33% y 457 partes de una mezcla constituida por 235 partes de la base amónica de la fórmula



265 partes de poliglicol de peso molecular medio = 1000 y 50  
 375 partes de agua. Después de una remoción de 1 hora aproximadamente, el colorante se disuelve con color rojo intenso.

Añadiendo 222 partes de esta solución de colorante a 5000 partes de celulosa madura para el hilado, se obtienen después de la operación de hilado y después de pasar por los baños  
 380 corrientes y de secar, fibras o láminas de intenso color rojo, según la instalación de toberas, de brillo excelente y de elevada transparencia.

También esta solución de colorante puede ser empleada para el teñido de pasta de papel obtenida de celulosa de madera.

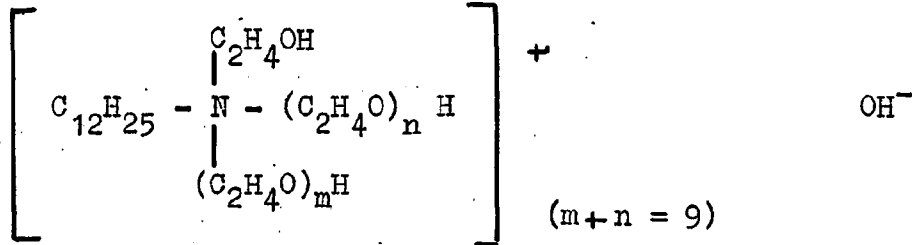
385 Ejemplo 4

Se disuelven a 70° C. 20 g de anilida de ácido cuproftalocianintrisulfónico en una mezcla constituida por 60 cm<sup>3</sup> de solución acuosa de sosa cáustica al 32,5%, 200 cm<sup>3</sup> de agua, 100 g de glicol de polietileno de un peso molecular medio

299573



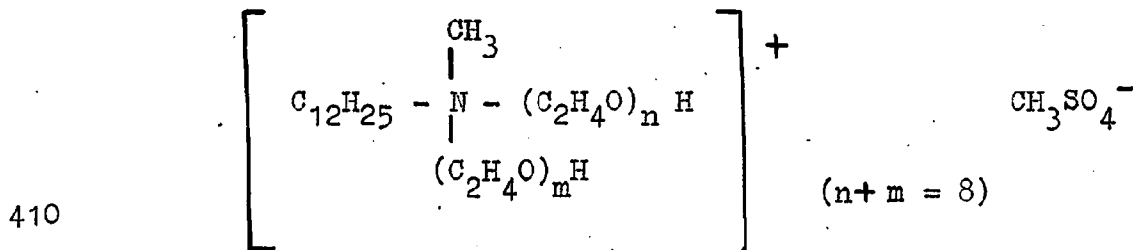
390 = 1000 y 100 g del compuesto de la fórmula



395 Para teñir una masa de hilado de viscosa, se añaden remo-  
 viendo o con tobera 40 cm<sup>3</sup> de la solución de pigmento a 1000 g  
 de viscosa, correspondientes a 90 g de celulosa. Luego, se hila  
 de manera corriente en una máquina de hilar de viscosa teñida.  
 Se obtiene un hilo transparente de color azul verdoso. En la to-  
 400 bera de hilado no se produce aumento alguno de presión incluso  
 después de varias horas de hilado.

Ejemplo 5

Se disuelven 20 g de butilamida de ácido cuproftalocianin  
 trisulfónico en una mezcla constituida por 60 cm<sup>3</sup> de una solu-  
 405 ción acuosa de sosa cáustica al 32,5%, 100 cm<sup>3</sup> de agua y 300 g  
 del compuesto de la fórmula



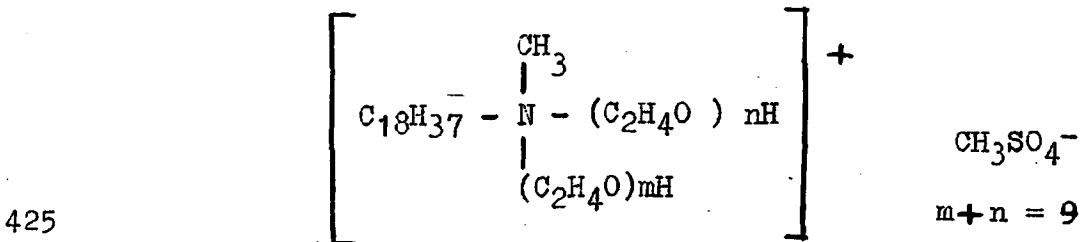
410 Se añaden removiendo 50 g de la solución de pigmento en  
 1000 g de masa de hilado de viscosa, correspondientes a 90 g  
 de celulosa. Se hila de manera corriente en una máquina de hi-  
 lado la viscosa teñida, obteniéndose un hilo transparente de  
 415 color azul verdoso. No se produce aumento alguno de presión en  
 la tobera de hilado incluso después de varias horas de hilado.

299573



Ejemplo 6

Se remueven a 65° C., durante 1 hora, 10 g de anilida de ácido cuproftalocianintrisulfónico en una mezcla constituida por 3 g de una solución acuosa de sosa cáustica al 32,5% y 35 g del compuesto de la fórmula



a continuación se añaden 52 cm<sup>3</sup> de agua de 65° C. y se sigue removiendo otra hora a 65° C.

De la solución obtenida, se vierten removiendo o se añaden con tobera 25 g a 1000 g de viscosa, correspondientes a 90 g de celulosa. La viscosa teñida puede ser hilada luego, de manera corriente, en una máquina hiladora. Se obtiene un hilo altamente brillante de color azul verdoso.

En lugar de anilida de ácido cuproftalocianintrisulfónico, pueden también emplearse los colorantes siguientes:

Colorante	Tono de color
Anilida de ácido níquel-ftalocianintrisulfónico	azul verdoso
m.nitrofenilamida de ácido cuproftalocianintrisulfónico	azul verdoso
m.nitrofenilamida de ácido níquel-ftalocianintrisulfónico	turquesa
2,5-diclorofenilamida de ácido cuproftalocianintrisulfónico	azul verdoso

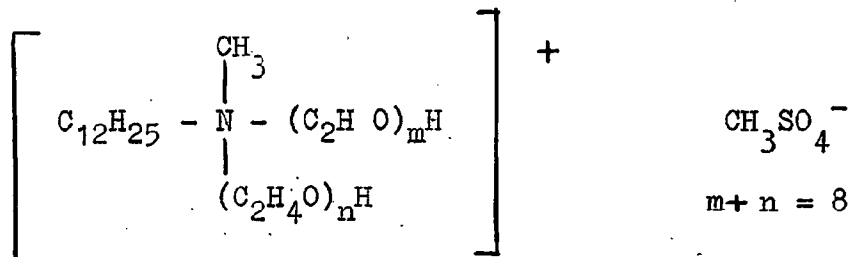
299573

13 AGO 1964



Ejemplo 7

Se mezclaron removiendo en una mezcla constituida por  
445 10 partes de una solución acuosa de sosa cáustica de 38 Bé,  
80 partes del compuesto



450 y 98 partes de agua 12 partes del colorante monoazoico rojo,  
obtenido por diazotación de 2,4,5-tricloroanilina y acoplamiento  
con 2,3-oxinaftoil-o-toluidina, se calientan a 75° C. y disueltos  
removiendo durante 45 minutos a esta temperatura.

Se añaden removiendo 36 partes de esta solución de colorante  
455 a 1000 partes de viscosa, correspondientes a 90 partes de celulosa.  
A continuación, se hila la viscosa de manera corriente en una máquina  
hiladora de vidrio de celulosa. Se obtiene una lámina completamente  
transparente, de color rojo.

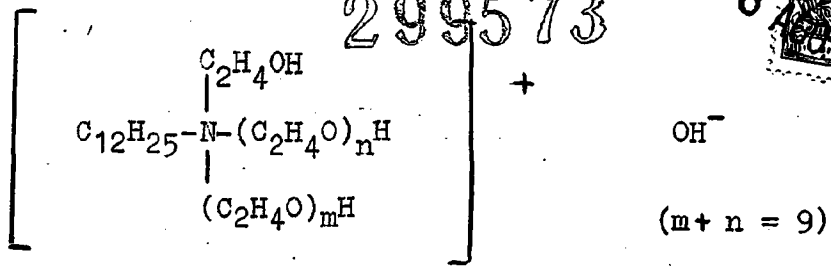
Ejemplo 8

460 Se tifie una pasta blanda de CPV, constituida por 60 partes  
en peso de cloruro de polivinilo, 40 partes en peso de ftalato de  
dioctilo, 1 parte en peso de dióxido de titanio y 0,1 parte en peso  
de difeniltiourea, mezclando por remoción 1,69 partes en peso de  
una solución constituida por 15 partes en peso del  
465 colorante disazoico naranja constituido por 1 mol de 3,3-dicloro-  
4,4'-diamidodifenilo y 2 mol de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, disuelto  
en 56,4 partes en peso de base amónica de la fórmula

299573



470



475

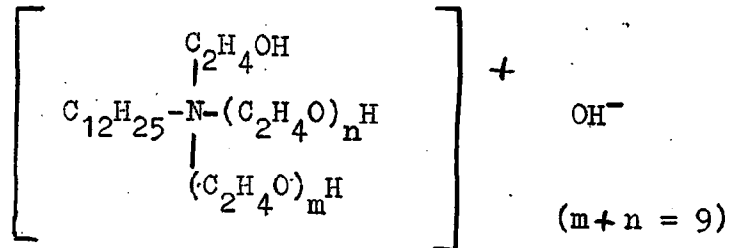
63,6 partes en peso de glicol de polietileno de un peso molecular medio = 1000 y 120 partes en peso de agua. La pasta fué aplicada sobre papel y gelatinizada a 160° C. Incluso después de un tiempo de concentración de la pasta blanda coloreada de 2 minutos solamente, se obtiene ya la intensidad máxima de color, lo que sólo después de un tiempo de varias horas es el caso en una correspondiente coloración con colorante en polvo.

Ejemplo 9

480

22 partes en peso del colorante disazoico naranja, constituido por 1 mol de 3,3'-dicloro-4,4'-diamidodifenilo y 2 mol de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, disueltas en 82,7 partes en peso de base amónica de la fórmula

485



490

93,3 partes en peso de glicol de polietileno de un peso molecular medio = 1000 y 176 partes en peso de agua, diluidas con 132 partes en peso de acetonitrilo, son introducidas con tobera en una solución de polímero constituida por 191,5 partes en peso de un copolímero de acetato de vinilo y cianuro de vinilideno en la proporción 1 : 1, 550 partes en peso de acetonitrilo,

299573



495

50,5 partes en peso de agua y 50,5 partes en peso de solución de sosa cáustica  $\frac{1}{10}$  n. Se hila de manera corriente en hilos la solución obtenida, se estira y se seca; se obtienen hilos de color naranja, provistos de las propiedades características para esta clase de polímeros.

500

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 11 de Mayo de 1.963, bajo el número F 39 723 IVc/29b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

505

1). Procedimiento para la obtención de cuerpos de forma coloreados en su masa, de materias plásticas semisintéticas o sintéticas moldeados partiendo de una solución acuosa, caracterizado por el hecho de mezclarse los plásticos, antes de su conformación definitiva, con una solución acuosa de un pigmento azoico que contiene en su molécula cuando menos un grupo débilmente ácido o un grupo transformable en dicho grupo mediante bases fuertes, o un pigmento de ftalocianina que contiene en su molécula varios grupos de arilamida de ácido sulfónico o de alquilamida de ácido sulfónico, obteniéndose la solución de los pigmentos recurriendo a un medio auxiliar cuaternario de actividad superficial o de una solución acuosa de dicho medio auxiliar, así como, eventualmente, de una base fuerte y eventualmente de un disolvente orgánico.

510

515

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse, para preparar la solución de pigmento, el medio

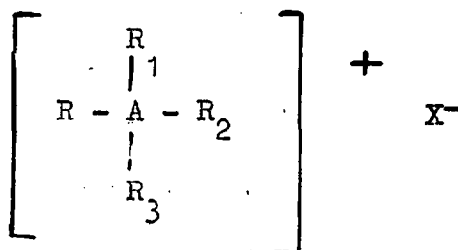
299573



520 auxiliar cuaternario en una cantidad de 3 a 40 veces superior, referida al peso del pigmento.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por emplearse como medio auxiliar cuaternario un compuesto cuaternario de amonio o de fosfonio de la fórmula

525



donde A representa nitrógeno o fósforo y R representa un resto orgánico con 8 a 22 átomos de carbono, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan restos de alquilo, de aralquilo o de arilo que pueden también tener sustituyentes, y el grupo hidroxílico o el resto monovalente de un ácido inorgánico u orgánico.

530 4). Procedimiento para la obtención de cuerpos de forma coloreados en su masa de plásticos sintéticos o semisintéticos, conformados a partir de soluciones acuosas, obtenidos según las reivindicaciones 1), 2) o 3).

535 5). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE MATERIAS PLASTICAS COLOREADAS EN SU MASA.

540 Esta Memoria consta de 21 hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 6 de Mayo de 1.964

299592



MEMORIA DESCRIPTIVA que forma parte integrante de la PATENTE DE INVENCION cuyo registro en el de la Propiedad Industrial se solicita en España a favor de la la sociedad R Ö H M & H A A S, G.M.B.H., de nacionalidad alemana, residente en Darmstadt (Alemania), por: "UN PROCEDIMIENTO DE MACERACION".

Es conocido ya el emplear como baño de maceración para pieles tratadas con cal, estriptasa pancreática en la gama de pH alcalina comprendida entre pH 8,3 a 8,5. Al mismo tiempo actua durante todo el proceso de maceración esta triptasa pancreática, conocida como agresiva, a una temperatura elevada sobre la flor de la piel, lo que en una materia bruta sensible origina un cuero con grano mas o menos suelto. Un método de maceración de acción mas segura y que hace posible la obtención de un cuero con grano mas firmemente asentado, es un baño de maceración enzimático en la gama de pH ácida comprendida entre pH 3,0 y 5,0, empleando enzimas proteolíticas procedentes de microorganismos.

Se ha descubierto ahora, ante la natural sorpresa, que pueden conseguirse efectos especiales si en el baño ácido de maceración con proteasas, se sustituye parte de estas enzimas por otras cuya acción óptima está en la gama de pH alcalina; se trata especialmente de la triptasa pancreática. Como tal debe entenderse una mezcla de enzimas que se obtiene en el tratamiento de la glándula pancreática para fines de maceración, o bien tambien como producto secundario en la obtención de la insulina. Otras enzimas activas en la gama alcalina son, por ejemplo, las procedentes de cultivos de estreptomices, si bien se debe dar la preferencia a la estriptasa pancreática..

No podia preverse, sin mas ni mas, que las enzimas que



no son activas en la gama de pH ácida, pudieran influir favorablemente en un procedimiento de maceración ácida. El nuevo procedimiento, en cambio, hace posible, por ejemplo, conseguir cueros de un tacto especialmente suave, sin que se ponga en peligro la buena calidad de la flor del cuero, tal como es el caso con el baño de maceración citado al principio, constituido exclusivamente por tripsasa pancreática.

La proporción cuantitativa entre enzimas proteolíticas de microorganismos y enzimas que poseen su actividad óptima en la gama alcalina, depende de las clases de pieles a macerar y de los cueros que se deseen obtener. Para pieles de vacas destinadas a cueros al cromo, asciende la proporción de la mezcla convenientemente a alrededor de 50 : 50; para las pieles de becerro aproximadamente 60 : 40; para pieles mas ligeras a aproximadamente 20 : 80 y para pieles muy sólidas, por ejemplo, pieles de vaca sin aserrar, a alrededor de 80 : 20.

La temperatura puede oscilar, por ejemplo, entre 20 y 30° C., según efecto que se desee obtener.

La utilización al mismo tiempo de carbohidrasas, sobretudo procedentes de microorganismos, ha demostrado ser ventajosa en muchos casos.

Para evitar un posible hinchamiento producido por el ácido, que se presenta facilmente en la gama de pH ácida, es recomendable trabajar en presencia de sales neutras, por ejemplo cloruro sódico o sales amónicas. Otra posibilidad de excluir el hinchamiento producido por el ácido, estriba en emplear, para la regulación del valor pH, ácidos que no hinchen, tales como el ácido  $\alpha$ -oxiisobutírico o el ácido  $\beta$ -naftalinsulfónico.

En los ejemplos siguientes será explicado el procedimiento con mas detalle, poniendose de manifiesto su valor mediante la confrontación de los ensayos comparativos la y lb:



Ejemplo 1 a.

Pieles de vaca aserradas se maceran durante 30 minutos con

200 % de agua a 24° C., con relación al peso de la piel.

5 0,5% de sulfato amónico;

seguidamente se agregan

8,0 % de sal comun

0,2 % de proteasa de "aspirgillus flavus"

0,2 % de estriptasa pancreática

10 0,4 % de sulfato amónico.

El baño de maceración se ajusta a un pH de 4,0 a 5,0 mediante la adición, poco a poco de

0,5 - 0,7 % de ácido fórmico al 85%

Una vez alcanzado dicho valor pH, se sigue removiendo durante una hora y despues se dejan las pieles en este baño durante la noche.

15

Ejemplo 1 b.

Pieles de vaca aserradas se maceran durante 30 minutos con 200 % de agua a 24° C. con relación al peso de la piel,

20 0,5 % de sulfato amónico;

seguidamente se agregan

0,8 % de sal comun

0,4 % de proteasa de aspergillus flavus"

0,4 % de sulfato amónico.

25 El baño de maceración se ajusta a un valor de pH de 4,0 a 5,0 mediante la adición poco a poco de

0,5 - 0,7 % de ácido fórmico al 85%

Despues de alcanzado este valor pH, se sigue removiendo durante una hora, dejandose luego las pieles en el baño durante toda la noche.

30

El cuero obtenido en el sentido del presente invento (1a) posee un tacto mas suave que el cuero obtenido de acuerdo con 1 b.

Ejemplo 2.

35 Pieles de cabra se tratan con



250 % de agua a 28° C. con relacional peso de la piel  
0,12% de proteasa de "aspergillus parasiticus"  
0,48% de estriptasa pancreática.  
1,0 % de sulfato amónico,

5 a los que se agregan

0,5 - 0,7 de ácido  $\alpha$ -oxiisobutírico  
para ajustar el baño de maceración a un valor de pH de  
4,0 a 4,5, removiéndose todo durante una hora.

10 Al cabo de otras cinco horas queda terminado el pro-  
ceso de maceración.

Ejemplo 3º.

Pieles de vaca sin aserrar se tratan con

200 % de agua a 22° C, con relación al peso de la piel,  
10 % de sal comun

15 0,4 % de proteasa de "aspergillus flavus"  
0,1 % de estriptasa pancreática  
0,8 % de cloruro amónico,

a los que se agregan

20 0,8 - 0,9 % de ácido fórmico al 85%  
para ajustar el baño de maceración a un valor de pH de  
3,0 a 4,0, moviéndose todo durante una hora y dejándose des-  
pues las pieles en el baño durante toda la noche:

25 Los preparados enzimáticos indicados en los ejemplos,  
poseen una acción enzimática correspondiente a un valor de  
enzimas de 5000 segun A. Kuntzel, "Gerbereichemische Tas-  
chenbuch", editorial Theodor Steinkopff, Dresden y Leipzig.  
1.955, página 86 y siguientes.

REIVINDICACIONES.

30 1ª- Un procedimiento de maceración de pieles tratadas  
con cal, con enzima proteolíticas procedentes de microorga-  
nismos en una gama pH comprendida entre 3 y 5, caracterizado  
porque parte de las enzimas procedentes de microorganismos,  
se sustituyen por proteasas, cuya acción óptima está en la  
gama alcalina.

35 2ª.- Un procedimiento de maceración segun reivindica-



ción 1ª, caracterizado porque en calidad de enzima de acción óptima en la gama alcalina, se agrega estriptasa pancreática.

5 3ª.-Un procedimiento de maceración, según reivindicación 2ª, caracterizado porque la proporción entre proteasas procedentes de microorganismos y la estriptasa pancreática, oscila entre 10: 90 y 90 : 10.

10 4ª.-Un procedimiento de maceración, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque adicionalmente, se emplean al mismo tiempo, carbohidrasas.

5ª.-Un procedimiento de maceración, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para ajustar el valor pH ácido, se emplea ácido  $\epsilon$ -oxiisobutírico.

6ª.- Un procedimiento de maceración.

Todo tal y como queda descrito en la presente memoria, que consta de cinco hojas foliadas, mecanografiadas y escritas por una sola cara.

Madrid, 6 MAY. 1964

P. A.