

356035

PATENTE DE INVENCION
=====

Case 2710/a.

1050/Dr. Zg/RE.

11 JUL. 1968



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de composiciones de
teñido"

Solicitante: SANDOZ, A.G.,
entidad suiza, residente en
Basilea, Suiza.

El objeto de la presente invención son
preparados líquidos, concentrados, de colorantes
directos, libres de metal, de la serie azoica, con-
teniendo por 1 parte en peso de colorante de 1 hasta
5.
8 partes en peso de agua y de 0,5 hasta 5 partes en



peso, preferentemente 0,5 hasta 2 partes en peso de una amida. También se pueden emplear mezclas de amidas. Para la obtención de un preparado de estos son adecuados todos los colorantes directos libres de metal, solubles en agua, especialmente los de la serie disazoica o de la serie trisazoica, o las mezclas de tales colorantes.

5.

Especialmente adecuados son los colorantes disazoicos sustantivos de fórmula:

10.

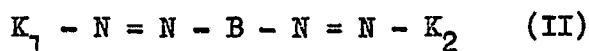


en la que F_1 y F_2 significan restos de colorantes monoazoicos iguales o distintos entre sí con radicales que los hagan solubles en agua y A un miembro puente, por ejemplo un radical imino o el resto de una diamida del ácido carbónico, del ácido fumárico o del ácido cianúrico.

15.

También son similarmente buenos los colorantes disazoicos sustantivos de fórmula:

20.



en la que B significa el resto de un componente tetrazoico de la serie difenilica y K_1 y K_2 restos de componentes azoicos iguales o distintos entre sí con radicales que los hagan solubles en agua.

25.

Como radicales que los hagan solubles en agua son adecuados los radicales carboxilo o el radical sulfonamida y preferentemente el radical ácido sulfónico. Preferentemente los colorantes azoicos sustantivos contienen por cada radical azoico de 1 hasta 4 radicales que los hagan solubles en agua.

30.



- Como amidas sirven las amidas inorgánicas u orgánicas, preferentemente las carboxilamidas, por ejemplo, las amidas de ácidos carboxílicos mono- y bi-básicos, tales como las amidas de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, conteniendo por ejemplo 2 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo, acetamida, propionamida, butiramida, del ácido malondiamida. Especialmente adecuados son la úrea y sus derivados, por ejemplo la urea misma, además los compuestos de alquilúrea, en caso dado sustituidos, tales como la metil- o etilúrea, la N,N'-dimetilúrea, la dihidroxialquilúrea, etc. Asimismo son igualmente bien adecuadas la guanidina y sus derivados, tales como, por ejemplo, la guanidina misma o una metilguanidina. Además también las formamidas, por ejemplo la formamida misma o las alquilformamidas tales como la metil- o dimetilformamida. También son adecuadas para la preparación de estos preparados las sulfonamidas, tales como por ejemplo, sulfondiamida.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Estos preparados se obtienen mediante mezcla y, en caso dado, breve calentamiento de los componentes mencionados y pueden contener adicionalmente ulteriores agentes auxiliares, por ejemplo, agentes auxiliares de teñido o productos para el ennoblecimiento del papel, tales como agentes estabilizadores del pH, por ejemplo, aminoácidos, fosfatos, acetatos, etc. La urea misma se puede emplear como agente auxiliar estabilizador del pH. A los preparados se les puede agregar además reblandece-
- 25.
- 30.



1968

dores, agentes de hidrofobización, agentes mejoradores de la solidez al mojado o dispersantes.

5. Por la patente francesa 1.420.403 se conocen preparados que contienen 1 parte en peso de colorante, 0,01 hasta 75 partes en peso de agua y 2 hasta 100 partes en peso de un amida.

10. Estos preparados se emplean exclusivamente para el teñido del cuero, empleándose exclusivamente colorantes del cuero, especialmente colorantes de complejo metálico. En todos los ejemplos de la patente francesa se emplean colorantes de complejo metálico. No se indican los colorantes directos libres de metal.

15. Los nuevos preparados tienen la ventaja de que se emplea considerablemente menos cantidad de amida; son por lo tanto más económicos y las aguas residuales menos sucias.

20. Los nuevos preparados se pueden emplear para teñir el papel, como soluciones reales o como dispersiones, en caso dado después de diluir con agua, pudiéndose teñir el papel en su masa, mediante aplicación o por inmersión. Los preparados así obtenidos tienen la ventaja de un fácil manejo. Se suprime la molesta formación de polvo durante la operación de pesada del polvo de colorante. Además se pueden
25. emplear para el procedimiento de teñido continuo.

Los preparados se pueden almacenar a temperatura ambiente durante varios meses. No son sensibles a las heladas y además insensibles a los ataques por los hongos.

30. En los ejemplos siguientes las partes

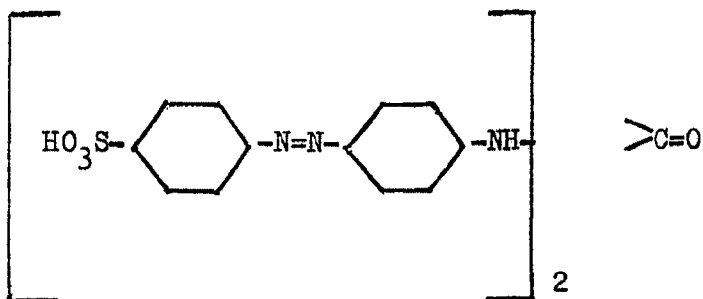


11 11, 1968

significan partes en peso y los porcentajes porcentajes en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1 -

5. 62,4 partes de la sal sódica del colorante disazoico de fórmula:



10. en forma de una pasta acuosa al 50% se agitan homogéneamente en 275 partes de agua y se disuelve mediante adición de 100 partes de úrea. La solución de colorante ajustada a 500 partes se mantiene a temperatura ambiente durante varios meses. Al emplear esta solución para teñir papel en masa se obtiene un teñido amarillo muy vivo.

Ejemplo 2 -

15. 68,4 partes de la sal sódica del colorante disazoico de fórmula

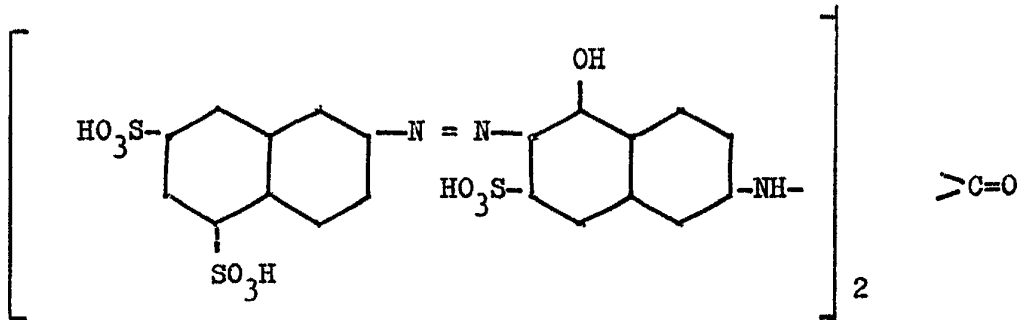


Ejemplo 4 -

- 101,6 partes de la sal sódica del colorante disazoico C.I. Direct Yellow 34 (Colour Index, 2. Edition, nº 29060 bajo la forma de pasta acuosa al 35% se agitan homogéneamente en 415 partes de agua y después de agregar 175 partes de úrea se calienta a 85-90º con lo que el colorante se disuelve . Se agregan 6 partes de "Hyflo", tierra filtrante, para disolver y se filtra. Las 865 partes de solución de colorante obtenidas se mantienen a temperatura ambiente durante varios meses. Se obtienen teñidos de papel amarillo dorado vivo.

Ejemplo 5 -

- 126,4 partes de la sal sódica del colorante disazoico de fórmula



- se introducen como pasta acuosa al 40% en una solución de 250 partes de úrea y 310 partes de agua y mediante calentamiento a 60-70º se disuelve. Después de agregar 5 partes de tierra filtrante Hyflo y filtrar se obtienen 875 partes de una solución de colorante que, a temperatura ambiente, se mantiene durante varios meses. Con esta solución de colorante

11 JUL 1958

se pueden obtener teñidos del papel rojo escarlata vivos.

Ejemplo 6 -

5. 99,2 partes de la sal sódica del colorante disazoico C.I. Direct Blue 15 (Colour Index, 2.Edition, nº 24400) bajo la forma de pasta acuosa al 50% se disuelven en una solución de 152 partes de úrea y 410 partes de agua a temperatura ambiente y después de agregar 4 partes de tierra filtrante Hyflo, se filtra. Se
10. obtienen 760 partes de solución de colorante que, a temperatura ambiente, se mantiene durante varios meses. Se pueden obtener con ella teñidos del papel azul vivos.

Ejemplo 7 -

15. 99,2 partes de la sal sódica del colorante disazoico C.I. Direct Blue 1 (Colour Index, 2.Edition, nº 24410) bajo la forma de pasta acuosa al 50% se agitan homogéneamente en 402 partes de agua y mediante adición de 200 partes de úrea a temperatura ambiente se disuelve. Después de una filtración clarificadora empleando 5 partes de tierra filtrante Hyflo
20. se obtienen 800 partes de una solución de colorante que, a temperatura ambiente, se mantiene durante varios meses. Se obtienen con ellas teñidos de papel azul vivos.

25. Instrucciones de teñido A

En un molino de pasta de papel se molturan 100 partes de celulosa químicamente blanqueada al sulfito, en 2000 partes de agua.

30. A esta masa se agregan 0,3 partes del preparado según el ejemplo 2. Después de 15 minutos se



efectúa el encolado y a continuación la fijación. El papel, que se obtiene de este material tiene un matiz amarillo de intensidad media. El agua residual es incolora y las propiedades de solidez del tejido son buenas.

5. Teñidos de papel de matiz similar se pueden obtener si los colorantes de los ejemplos 2, 4 y 24a se emplean como tales directamente y, por lo demás, se tiñe según las instrucciones de teñido en el ejemplo de teñido A ó B.

10. Instrucciones de teñido B

En un pulpador se baten 70 partes de celulosa de madera de pino químicamente blanqueada al sulfito y 30 partes de celulosa de madera de abedul químicamente blanqueada al sulfato, en 2000 partes de agua.

15. A esta masa se agregan 0,2 partes del preparado obtenido según el ejemplo 2. Después de 20 minutos se prepara de esta masa un papel.

20. El papel absorbente preparado de esta manera posee un matiz amarillo dorado de intensidad media.

Preparados similarmente buenos se pueden obtener según los ejemplos 1 hasta 7 si se emplean los colorantes de la siguiente tabla 1, de fórmula:

25. $C-N=N-D-NH-X-HN-E-N=N-F$

en la que los símbolos C, D, E, F y X tienen los significados indicados en las columnas.

T A B L A 1



Ejem plo nº	C resto de	D resto de	E resto de	F resto de	X resto de	Tonalidad de color sobre papel
8	Acido 1-amino- <u>benceno-3-sulfónico</u>	1-amino-2- <u>metoxibenceno</u>	1-amino-3- <u>metilbenceno</u>	Acido 2-amino- <u>naftalin-4,8-disulfónico</u>	Fosgeno	Amarillo
9	Acido 2-amino- <u>naftalin-5,7-disulfónico</u>	1-amino-3- <u>metilbenceno</u>	como D	Como C	idem	Amarillo
10	Acido 2-amino- <u>naftalin-6,8-disulfónico</u>	idem	como D	como C	idem	Amarillo
11	idem	idem	1-amino-3- <u>metilbenceno</u>	como C	Acido fu- márico	Amarillo
12	Acido 1-amino- <u>-2-metilbenceno-4,6-disulfónico</u>	Acido 2- <u>amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico</u>	como D	como C	Fosgeno	Naranja
13	Acido 1-amino- <u>-2-metilbenceno-4-sulfónico</u>	idem	como D	como C	idem	Escarlata tirando a amarillo
14	Acido 1-amino- <u>4-metilbenceno-3-sulfónico</u>	idem	como D	como C	idem	idem
15	Acido 1-amino- <u>4-metoxibenceno-3-sulfónico</u>	idem	como D	como C	idem	Escarlata
16	Acido 1-amino- <u>4-metoxibenceno-2-sulfónico</u>	Acido 2-amino- <u>5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico</u>	como D	como C	idem	Escarlata
17	Acido 1-amino- <u>2-metoxibenceno-4-sulfónico</u>	idem	como D	como C	idem	Escarlata
18	Acido 2-amino- <u>naftalin-4,8-disulfónico</u>	idem	como D	como C	idem	Escarlata
19	Acido 2-amino- <u>naftalin-6,8-disulfónico</u>	idem	como D	como C	idem	Escarlata



Ejemplo nº	C resto de	D resto de	E resto de	F resto	X resto de	Tonalidad de color sobre papel
20	Acido 2-aminonaftalín-4,8-disulfónico	Acido 2-amino-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico	como D	Acido 2-aminonaftalín-6-sulfónico	Fosgeno	Escarlata
21	Acido 3-acetilamino-1-aminobenceno-6-sulfónico	idem	como D	Como C	idem	idem
22	Acido 2-aminonaftalín-4,8-disulfónico	idem	como D	como C	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	idem
23	idem	idem	como D	como C	2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	idem
24	Acido 2-aminonaftalín-5,7-disulfónico	idem	como D	como C	Acido 2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-3'-sulfónico	idem
24a	Acido 2-aminonaftalín-6-sulfónico	idem	como D	como C	Fosgeno	idem
25	Acido 1-aminonaftalín-4,6-disulfónico	idem	como D	como C	idem	rojo
26	Acido 1-aminonaftalín-5-sulfónico	idem	como D	como C	idem	rojo

Preparados simiilarmente buenos se pueden obtener según los ejemplos 1 hasta 7 si se emplean los colorantes de la tabla 2 de fórmula (II) en las que los símbolos K_1 , K_2 y B tienen los significados que se indican en las columnas.

5.

T A B L A 2



Ejem plo nº	K ₁ resto de	K ₂ resto de	B resto de	Tonalidad de color sobre papel
27	Acido 1-amino-8- hidroxinaftalín- 3,6-disulfónico	Acido 1-amino-8- hidroxinaftalín- 3,6-disulfónico	4,4'-diamino-1,1'- difenil	Azul tirando a rojo
28	idem	idem	4,4'-diamino-3,3'- dimetil-1,1'-dife- nilo	azul
29	Acido 1,8-dihidro xinaftalín-3,6- disulfónico	idem	4,4'-diamino-3,3'- dimetoxi-1,1'-dife- nilo	azul
30	idem	Acido 1,8-dihidro xinaftalín-3,6-di- sulfónico	idem	azul
31	idem	idem	4,4'-diamino-3,3'- dimetil-1,1'-dife- nilo	azul
32	Acido 1-amino-8- hidroxinaftalín- 2,4-disulfónico	como K ₁	4,4'-diamino-3,3'- dimetoxi-1,1'-di- fenilo	azul

Preparados igualmente buenos se pueden obtener se-
gún los ejemplos 1 - 7 si se emplean los colorantes
de la siguiente tabla 3:



T A B L A 3

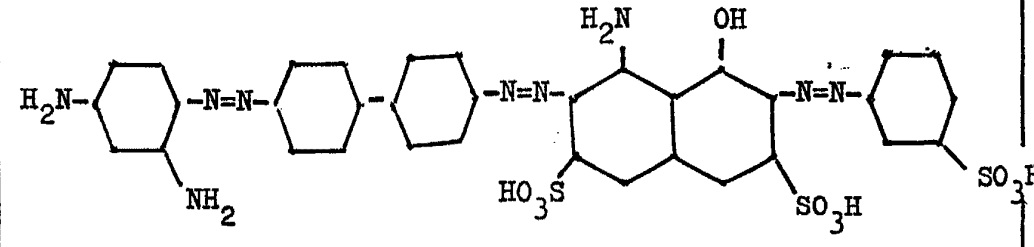
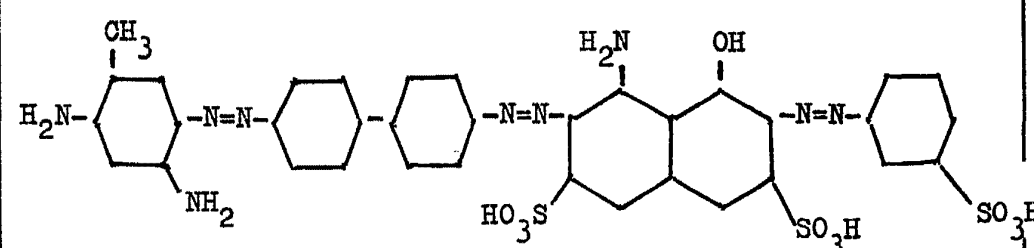
Ejemplo nº	Constitución del colorante	Tonalidad de color sobre papel
33	<p>DK</p>	amarillo tirando a verde
34	<p>DK</p>	amarillo tirando a rojo
35	<p>DK</p>	escarlata
36	<p>DK</p>	rojo
37	<p>DK</p>	rojo



1968

Ejemplo nº	Constitución del colorante	Tonalidad de color sobre papel
39		rojo
40		rojo
41		rojo tirando a azul
42		rojo azulado



Ejemplo nº	Constitución del colorante	Tonalidad de color sobre papel.
43		negro
44		negro

Otras composiciones de preparados según la presente invención se mencionan en la siguiente tabla 4 indicándose en las distintas columnas las partes de colorante, el colorante de los ejemplos de las tablas 1 hasta 3 antes mencionadas, las partes de amida o bien de las mezclas de amida y las partes de agua.

5.



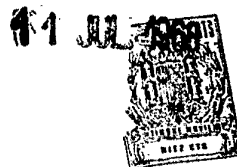
T A B L A 4

Ejem plo nº	Partes	Colorante del ejemplo	Partes de amida	Partes de agua
45	1,0	Nº 2	0,5 urea	8,0
46	1,0	Nº 4	0,5 "	8,0
47	1,0	Nº 6	0,5 "	8,0
48	1,0	Nº 1	5,0 "	6,0
49	1,0	Nº 2	5,0 "	6,0
50	1,0	Nº 9	5,0 "	6,0
51	1,0	Nº 2	2,5 "	3,5
52	1,0	Nº 4	1,0 "	6,0
53	1,0	Nº 11	3,0 "	6,0
54	1,0	Nº 24a	2,0 "	7,0
55	1,0	Nº 42	2,0 "	4,0
56	1,0	Nº 43	4,0 "	6,0
57	1,0	Nº 16	5,0 "	8,0
58	1,0	Nº 24	5,0 "	8,0
59	1,0	Nº 8	5,0 "	8,0
60	1,0	Nº 28	5,0 "	8,0
61	1,0	Nº 37	5,0 "	8,0
61a	1,0	Nº 2	2,0 "	6,0
61b	1,0	Nº 4	2,0 "	6,0
62	1,0	Nº 2	0,5 Formamida	8,0
63	1,0	Nº 4	0,5 "	8,0
64	1,0	Nº 5	0,5 "	8,0
65	1,0	Nº 6	0,5 "	8,0
66	1,0	Nº 13	0,5 "	8,0



1968

Ejem plo nº	Partes	Colorante del ejemplo	Partes de amida	Partes de agua
67	1,0	Nº 24a	0,5 Formamida	8,0
68	1,0	Nº 2	5,0 "	1,0
69	1,0	Nº 4	5,0 "	1,0
70	1,0	Nº 7	5,0 "	1,0
71	1,0	Nº 27	5,0 "	1,0
72	1,0	Nº 1	5,0 "	8,0
73	1,0	Nº 3	5,0 "	8,0
74	1,0	Nº 4	5,0 "	8,0
75	1,0	Nº 7	5,0 "	8,0
76	1,0	Nº 2	1,0 "	4,0
77	1,0	Nº 4	2,0 "	4,0
78	1,0	Nº 7	2,0 "	4,0
79	1,0	Nº 24a	3,0 "	5,0
80	1,0	Nº 26	4,0 "	5,0
80a	1,0	Nº 24a	2,0 "	8,0
81	1,0	Nº 2	0,5 Acetamida	8,0
82	1,0	Nº 6	0,5 "	8,0
83	1,0	Nº 27	0,5 "	8,0
84	1,0	Nº 2	5,0 "	4,0
85	1,0	Nº 7	5,0 "	4,0
86	1,0	Nº 4	5,0 "	8,0
87	1,0	Nº 30	5,0 "	8,0
88	1,0	Nº 32	3,0 "	6,0
89	1,0	Nº 2	1,2 Urea 0,8 Formamida	4,0



Ejem plo nº	Partes	Colorante del ejemplo	Partes de amida	Partes de agua
90	1,0	Nº 4	1,5 Urea 0,5 Etilurea	7,0
91	1,0	Nº 13	3,0 Formamida 1,0 Metilformamida	3,0
92	1,0	Nº 24a	2,0 Urea 1,0 Formamida	8,0
93	1,0	Nº 27	1,0 Formamida 1,0 Metilformamida	6,0
94	1,0	Nº 24a	1,5 Urea 0,3 Formamida	8,0

Preparados de colorantes similarmente buenos, se pueden obtener también mediante el empleo de lactamas o mezclas de lactamas. Así, por ejemplo, se sustituye en los ejemplos 1 a 7, la urea por lactamas o mezclas de lactamas. Por ejemplo, se puede producir un preparado tal como sigue:

Ejemplo 95 -

10. 106 partes de la sal sódica del colorante disazoico del ejemplo 24a, bajo la forma de pasta acuosa al 38%, se agitan homogéneamente en 665 partes de agua y se calientan a 85-90º después de añadir 350 partes de γ -butirolactama, disolviéndose el colorante. Después de añadir 5 partes de tierra



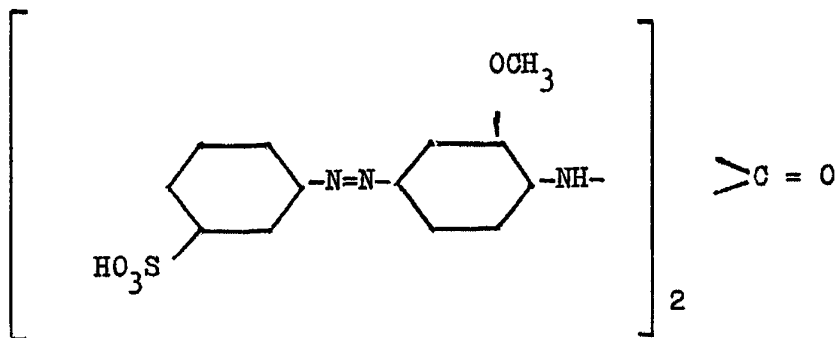
filtrante "Hyflo" para efectuar una filtración clarificante, se obtienen 1.294 partes de solución colorante, que a temperatura ambiente se mantiene o se conserva durante varios meses. Con este preparado se

5. pueden producir teñidos de tonalidad rojo vivo sobre papel.

Preparados similarmente buenos se obtienen si se sustituye la butirolactama por ϵ -caproactama.

Ejemplo 96 -

10. En un molino de pasta de papel (pila holandesa) se molturan 100 partes de celulosa químicamente blanqueada al sulfito, en 2.000 partes de agua. A esta masa se añaden 0,03 partes del colorante de fórmula



15. Después 15 minutos se efectúa el encolado y a continuación la fijación. El papel que se obtiene de este material posee un matiz amarillento de mediana intensidad.

Teñidos de papel con similares matices se

20. pueden obtener según los datos del ejemplo 96, si se



sustituyen los colorantes del ejemplo 96 por los colorantes de fórmula (b) ó (c).

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
10. corresponde a dos Solicitudes de Patente presentadas en Suiza números 10042/67 de 13 de julio de 1.967 y 4325/68 de 22 de marzo de 1.968 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
15. se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de composiciones de teñido"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª - Procedimiento para la obtención de composiciones de teñido a base de colorantes directos libres de metal de la serie azoica, caracterizado porque una parte en peso de colorante se mezcla con 1 a 8 partes en peso de agua y con 0,5 a
25. 5 partes en peso de una amida.
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la citada amida se añade, con preferencia, en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2 partes en peso.
30. 3ª - Procedimiento según la reivindicación



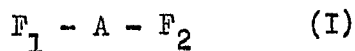
1968

-21-

ción 1ª, caracterizado porque como colorante se añaden colorantes directos, solubles en agua, de la serie disazoica.

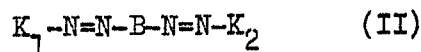
5. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como colorante se añaden colorantes directos, solubles en agua, de la serie triazoica.

10. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como colorante se añaden colorantes disazoicos sustantivos de fórmula general



15. en la que F_1 y F_2 significan restos de colorantes monoazoicos, iguales o distintos entre sí, con radicales que los hacen solubles en agua y A significa un radical imino o el resto de una diamida del ácido carbónico, del ácido fumárico, o del ácido cianúrico.

20. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como colorantes se añaden colorantes disazoicos sustantivos de fórmula general :



25. en la que B significa el resto de una diamina tetra-azotable de la serie difenilica y K_1 y K_2 significan restos de componentes azoicos, iguales o distintos entre sí, con radicales que los hagan solubles en agua.



7ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como amida se añade una amida de un ácido carboxílico.

5. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque como amida de ácido carboxílico se añade urea.

9ª - Procedimiento para la obtención de composiciones de teñido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SANDOZ, A.G.,

11 JUL 1968

J. GONZALEZ ACERO Y MOJER
D. B. Firmado