

Case 6484/E



368307

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>209</u>
SUBCLASE	<u>B</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA COMPONER PREPARADOS DE COLORANTE"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Es sabido que para la preparación de artículos coloreados, en particular fibras y láminas de celulosa regenerada, por ejemplo de solución para hilar de viscosa o de cuoxam-celulosa, pueden añadirse pigmentos colorantes finamente divididos. Sin embargo, una dificultad particular del empleo de pigmentos reside en que estos últimos deben estar divididos con extraordinaria finura en la solución de celulosa, si se quiere lograr una hilatura sin perturbaciones y una tinción homogénea. Cuando el grado de división en la solución para hilar no es suficiente fino,
- 5.
- 10.

**POOR
QUALITY**



pueden surgir durante la operación de hilatura alteraciones del matiz, pues al filtrarse la solución para hilar, una parte del pigmento colorante queda retenida inmediatamente delante de la boquilla. Además, puede resultar necesario cambiar los filtros con relativa frecuencia y por otra parte puede ser difícil obtener por el procedimiento de tinción con pigmento tinturas transparentes, sobre todo si se emplean concentraciones elevadas de colorante.

5.

10.

Ahora se ha descubierto que se consigue una sobresaliente finura de división de los pigmentos en la solución para hilar, si se actúa en presencia de un compuesto orgánico polihidroxiado, esterificado con un ácido inorgánico polivalente y eventualmente también con ácidos orgánicos.

15.

El compuesto orgánico en cuestión puede añadirse directamente a la solución de celulosa para hilar. En la mayoría de los casos resulta sin embargo ventajoso emplear preparaciones pigmentarias en forma líquida o sólida que contenga en mezcla íntima el pigmento y los ésteres citados y eventualmente otros aditivos. En este caso es indiferente si el éster o los ésteres de ácido mineral se añaden, por ejemplo a una dispersión acuosa de pigmento, sólo después de la molturación fina o ya antes de ella o durante ella.

20.

25.

El último proceder resulta por lo general preferible porque los ésteres de ácido mineral según este invento pre-



sentan marcada acción dispersante. Aparece aquí otra ventaja de los ésteres de ácido mineral según este invento frente a la mayoría de los dispersantes, la de que prácticamente no forman espuma.

5.

En calidad de pigmentos entran en cuenta para las preparaciones de este invento por ejemplo los inorgánicos, como el hollín, el polvo metálico, el dióxido de titanio, los hidróxidos de hierro, el ultramarino, etcétera, pero en particular los inorgánicos, como los de la clase de los colorantes azoicos, antraquinónicos, ftalocianínicos, nitro, perinónicos, perilentetracarbondiimídicos, dioxacínicos, tioindigoides o quinacridónicos, además de los aclaradores ópticos con carácter pigmentario.

10.

También pueden emplearse mezclas de diversos pigmentos o mezclas de pigmentos con aclaradores ópticos.

15.

En lugar de los pigmentos pueden utilizarse asimismo otros colorantes insolubles en agua; por ejemplo, colorantes de dispersión.

20.

En calidad de compuestos orgánicos polihidroxi-
lados que forman la base de los ésteres que cabe utilizar según este invento, entra en cuenta principalmente la celulosa. Al mismo tiempo cabe señalar también otros hidratos de carbono, por ejemplo almidones, hemicelulosas, glu-

25.

cosaminas, glucósidos y azúcares. Ejemplos de azúcares son los monosacáridos (como la glucosa o la fructosa) y los disacáridos (como la lactosa, la maltosa, la celobiosa o el.



- azúcar de caña). En calidad de otros compuestos polihidroxilados cabe señalar los polialcoholes, en particular los alcoholes con 6 grupos hidroxílicos a lo menos (como, por ejemplo, la manita o la sorbita). Por último, conviene señalar también los polimerizados provistos de grupos hidroxílicos, por ejemplo el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo parcialmente desacilado o un copolimerizado desacilado de acetato de vinilo y cloruro de vinilo.
- 5.
10. Los compuestos polihidroxílicos que se han citado están esterificados con un ácido inorgánico polivalente, en particular el ácido sulfúrico. Pero también entran en cuenta, por ejemplo, los ésteres del ácido fosfórico o del ácido sulfuroso.
15. Los ésteres utilizables según este invento contienen todavía un radical de ácido libre y pueden utilizarse en forma de ácidos libres o de sales solubles en agua, por ejemplo de sales alcalinas, alcalinotérreas, amónicas, de otros metales o de bases orgánicas, como piridina, morfolina, metilamina, etilamina o etanolaminas.
20. También pueden emplearse mezclas de sales de diversos cationes o puede estar esterificado el radical de ácido libre con el radical de un alcohol monovalente, como por ejemplo en el éster metílico de ácido sulfúrico de celulosa.
25. Los compuestos polihidroxilados pueden contener



- también dos o más radicales de ácido distintos entre sí, por ejemplo dos radicales distintos de ácido inorgánico, como los radicales del ácido sulfúrico y del ácido fosfórico, o del ácido sulfúrico y del ácido nítrico, o del ácido fosfórico y del ácido nítrico; y asimismo los radicales de un ácido inorgánico polivalente y de un ácido orgánico, como los radicales del ácido sulfúrico y del ácido acético, o del ácido sulfúrico, del ácido acético y del ácido butírico.
- 5.
10. También pueden emplearse los ésteres de compuestos polihidroxilados parcialmente eterificados; por ejemplo, los ésteres sulfúricos de metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxietil-etil-celulosa, carboximetilcelulosa o bencilcelulosa.
15. Si se emplean los ésteres de la celulosa, esta última puede contener hasta 3, y preferentemente de 0,3 a 1, radicales de ácido por unidad de glucosa.
20. La proporción cuantitativa de pigmento a éster en los preparados pigmentarios puede oscilar dentro de amplios límites; pero de preferencia es de 9:1 a 1:4. Los preparados pueden hallarse en forma de polvo o en forma de pastas acuosas. Estas últimas ofrecen la ventaja, respecto a muchas otras preparaciones acuosas de colorante, de ser resistentes a la congelación, es decir, de que
- 25.



la calidad de la preparación acuosa no experimenta merma por el hecho de que se hiela y se vuelva a derretir.

Adem's de los componentes que cabe emplear según el invento, los preparados pueden contener todavía

5. uno o más de otros coadyuvantes, como plastificantes, tensiuros, fungicidas, estabilizadores, materias de relleno o aditivos de acción hidrotropa, como por ejemplo la urea o la acetamida.

- La preparación de las composiciones o los preparados de pigmento puede efectuarse por diversos métodos, ya
10. conocidos; por ejemplo, mediante simple mezcla de los componentes, en forma seca o en medio acuoso, mediante tratamiento conjunto en una máquina homogeneizadora de gran presión, mediante molturación húmeda conjunta de los componentes,
 15. por ejemplo en un molino de arena o de bolas, o mediante amasamiento conjunto en aparatos amasadores, por ejemplo del tipo Werner-Pfleiderer, después de lo cual, si se quiere, los productos obtenidos pueden ponerse todavía en forma seca por evaporación, secado pulverizador o liofilización,
 20. Los preparados secos resultantes pueden con facilidad volverse a dispersar en agua hasta un grado excelente de difusión. La forma de preparado seco es, por otra parte, más ventajosa para el transporte (por ejemplo, por el menor peso y la estabilidad absoluta frente a la con-
 25. gelación) y para el almacenamiento (por ejemplo, por el



menor riesgo del ataque de microorganismo, como los mohos, no formar incrustaciones al secarse etc.).

- Para la pigmentación de celulosa regenerada, los preparados de este invento, en solución acuosa o bien
5. directamente en forma de polvo, se deslién por agitación en la solución de celulosa para hilar. En muchos casos resulta ventajoso formar con los preparados una solución generatriz, más concentrada en pigmento, de xantogenato de celulosa o cuoxam-celulosa y aportar esta solución a
10. la solución para hilar que se ha de teñir.

El moldeo se efectua por hilatura de la solución teñida de celulosa para hilar en un baño precipitante, según el procedimiento ordinario.

- También el tratamiento final de los artículos
15. obtenidos se efectúa por los métodos tradicionales, mediante lavado con agua caliente y, eventualmente, aún con una solución acuosa caliente de un sulfito alcalino o un sulfuro alcalino, para desulfuración más rápida, y continuación aclarado y avivación por tratamiento con un humectante
20. (de preferencia, oleato sódico) en caliente.

- Las tinturas obtenidas se distinguen normalmente por gran brillo, transparencia y excelente solidez al lavado y al frote. Además de ser aptas para la tinción en hilatura de los tipos corrientes de viscosa, las preparaciones pigmentarias de este invento son aptas también
- 25.



para la tinción en hilatura de tipos de viscosa muy resistentes a la humedad, los llamados "polinósicos".

- Asimismo pueden pigmentarse con los preparados de este invento otras fibras artificiales hiladas a base de soluciones acuosas, por ejemplo fibras de alcohol polivinílico o poliacrilonitrilo.
- 5.

- Los preparados de este invento pueden emplearse además para otras formas de aplicación acuosas; por ejemplo, para pigmentar pinturas diluibles con agua, en particular colores de emulsión a base de látices acuosos, o para pigmentar colores de acuarela. Cabe señalar también su aptitud para la pigmentación de barnices acuosos destinados al barnizamiento electroforético.
- 10.

- Otro campo de empleo para las nuevas preparaciones de pigmentos son los colores de impresión para las artes gráficas. Así, por ejemplo, se las puede utilizar para la pigmentación de colores de imprimir diluibles en agua, a base de aglutinantes hidrosolubles, como los que se usan, por ejemplo, para los colores de impresión de tapicería; y asimismo para la pigmentación de colores de imprimir acuosos, acuoso-alcohólicos o alcohólicos para el huecograbado, la impresión flexográfica o la serigrafía, como los que se usan, por ejemplo, para la impresión en papel.
- 15.
- 20.

- Otro campo de empleo para las preparaciones
- 25.



de pigmento según este invento, en forma seca o de pasta acuosa, es la tinción en la masa de papel y de látices de caucho, así como la pigmentación de colores de cubrición para el cuero.

5. Las preparaciones de pigmento según este invento son aptas además para la pigmentación de tintas de imprimir o líquidos tintóreos para la estampación pigmentaria o la tinción con pigmento de tejidos, géneros de punto o vellones.

10. Por último, las preparaciones de pigmento según este invento pueden emplearse también para la pigmentación de varios otros materiales, como por ejemplo cemento, enlucido de yeso, jabones, detergentes, ceras, látices, tintas y colores de aguada o preparaciones cosméticas.

15. Cuando las preparaciones colorantes de este invento contienen como colorantes insolubles en agua no pigmentos, sino colorantes de tina o colorantes de dispersión, se las puede emplear, en forma seca o de pasta acuosa, para teñir y imprimir materiales textiles por los diversos métodos conocidos para los colorantes de tina o los colorantes de dispersión.

20. En los ejemplos que siguen, en tanto no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

25.



EJEMPLO 1

5. En un molino de arena para laboratorio se muelen a la temperatura ambiente 5 partes de hollín Philblack O (Phillips Petroleum Co.), 5 partes de sulfato sódico de celulosa que contiene por término medio 0,7 radicales de ácido sulfúrico por unidad de glucosa (preparado según Makromolekulare Chemie XII, 1954, pág. 92) y 90 partes de agua.

10. Una vez alcanzado el grado de finura que se desea (al cabo de 4 horas de molturación), se separa de la arena el material molido y se le elabora por secado pulverizador (aire saliente, 80 a 90%), convirtiéndolo en un polvo suelto, constituido por 50 % de hollín y 50 % de la sal sódica del sulfato de celulosa.

15. 10 partes de este preparado se deslién durante una hora en 40 partes de agua por medio de un agitador de dos aletas. Se obtiene una dispersión pigmentaria con excelente finura de división.

20.

EJEMPLO 2

a) 25. En un molino de arena para laboratorio se muelen a la temperatura ambiente 5 partes de hollín Philblack O, 5 partes de sulfato sódico de celulosa con un contenido de sulfato de 0,5 (preparado por reacción

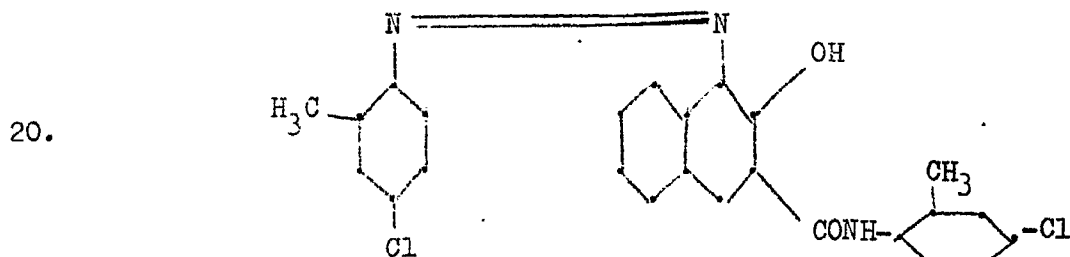


con butanol-ácido sulfúrico según la patente norteamericana 2 559 914, Ejemplo 3) y 90 partes de agua.

5. Una vez alcanzado el grado de finura que se desea (al cabo de 4 horas de molturación), se separa de la arena el material molido y se le elabora por secado pulverizador (aire caliente, 80 a 90°), convirtiéndolo en un polvo suelto, constituido por 50 % de hollín y 50 % de la sal sódica del sulfato de celulosa.

10. 10 partes de este preparado se agitan durante una hora en 40 partes de agua por medio de un agitador de dos aletas. Se obtiene una dispersión pigmentaria de excelente finura de división.

15. b) Si en el apartado a) se utiliza, en lugar de hollín, el colorante azoico rojo de la constitución siguiente:



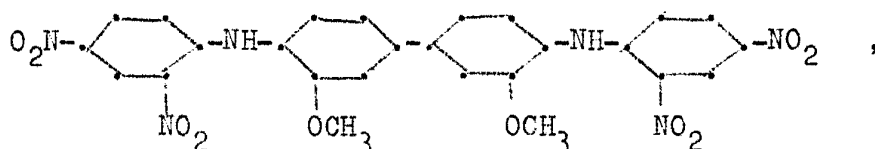
25. se obtiene un preparado pigmentario rojo, que es dispersable en agua por simple agitación de la misma manera



que los preparados de hollín.

c) Si en el apartado a) se utiliza, en lugar de hollín, el colorante de nitro pardo de la constitución siguiente:

5.



10.

se obtiene un preparado pardo.

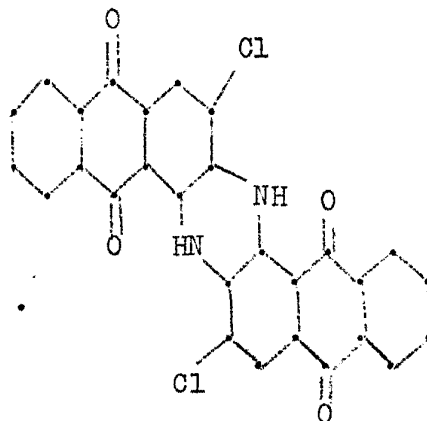
d) Si en el apartado a) se emplea, en lugar de hollín, beta-cuproftalocianina, se obtiene un preparado azul respectivo.

15.

EJEMPLO 3

a) Se muelen y elaboran según el Ejemplo 2, en un molino de arena para laboratorio, 5 partes del colorante antraquinónico azul de la constitución siguiente:

20.



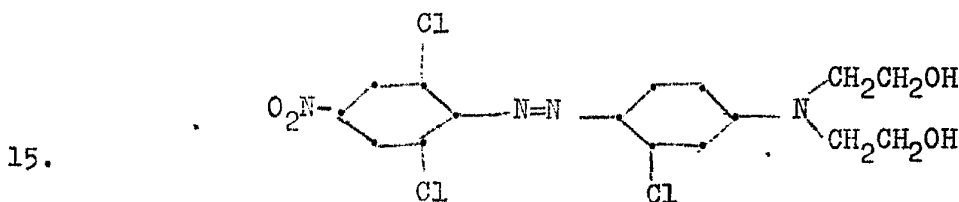
25.



- 4 partes de sulfato sódico de celulosa con un índice medio de esterificación de 0,5, 1 parte de Tamol NNOK-SA (= dispersante anionactivo, producto de la condensación de ácido beta-naftalinsulfónico con formaldehído; fabricante: BASF) y 90 partes de agua.

Se obtiene un preparado azul, apto, por ejemplo, para las tinciones de tina y la estampación de tina.

- b) Si en lugar del colorante de tina azul se emplea el colorante de dispersión pardo de la constitución siguiente:



se obtiene un preparado pardo, apto, por ejemplo, para teñir y estampar fibras sintéticas.

20.

EJEMPLO 4

Se muelen y elaboran como en el Ejemplo 1, en un molino de arena para laboratorio:

25. 5 partes de hollín Philblack O,
 1,2 partes de sulfato sódico de celulosa, DS = 2,0 1)
 3,8 partes de sulfato sódico de celulosa, DS = 0,3 2) $\overline{DS}=0,75$



y 90 partes de agua.

Se obtiene un preparado negro respectivo.

5. 1) Preparado por tratamiento a 45°, durante 96 horas, de 8 partes de celulosa en 125 partes de piridina y 50 partes de ácido clorosulfónico.

10. 2) Preparado por tratamiento a 0°, durante 90 minutos, de 20 partes de celulosa en 74 partes de n-butanol y 186 partes de ácido sulfúrico químicamente puro.

EJEMPLO 5

15. a) Se agitan a 0° durante 70 minutos 20 partes de almidón de maíz en una mezcla de 74 partes de n-butanol y 196 partes de ácido sulfúrico químicamente puro. Se añaden luego 100 partes de metanol y a continuación se filtra la mezcla reaccional. Se lava con metanol la torta del filtro y luego se la disuelve en 300 partes de agua destilada y se la neutraliza a pH 7,5 con lejía de sosa cáustica.

20. La solución resultante se seca por pulverización. El producto es un sulfato de almidón sódico, con un grado medio de esterificación de 0,28.

25. b) Se muelen y elaboran según el Ejemplo 1, en un molino de arena para laboratorio, 5 partes de hollín Philblack O, 4 partes de sulfato sódico de almidón de maíz



según el Ejemplo 5, a), 1 parte de Tamol NNOK-SA y 90 partes de agua. Se obtiene un preparado negro, que sirve, por ejemplo para pigmentar colores de emulsión acuosos (véase el Ejemplo 10).

5.

EJEMPLO 6

10. a) Se agitan a 55°, durante 24 horas, 8 partes de etilcelulosa (Ethocel E7, de la Dow Chemical, con un grado medio de esterificación de 2,5 aproximadamente) en una mezcla de 50 partes de ácido clorosulfónico y 125 partes de piridina y luego se vierte todo en 100 partes de hielo y 500 partes de agua. Se filtra la suspensión resultante, se suspende en agua la torta del filtro y se neutraliza a pH 7,3 con lejía de sosa cáustica. Se obtiene una solución límpida, de la que se aísla por secado pulverizador el sulfato sódico de etilcelulosa. Este producto tiene un grado medio de esterificación de 0,45 aproximadamente.
- 15.
20. b) Se muelen en un molino de arena para laboratorio 7 partes de beta-cuproftalocianina, 7 partes de sulfato sódico de etilcelulosa según el Ejemplo 6, a), y 86 partes de agua, hasta alcanzar la finura deseada, y se elabora según el Ejemplo 1. Se obtiene un preparado azul,
25. apto, por ejemplo, para pigmentar colores de emulsión acuosos (véase el Ejemplo 10).



EJEMPLO 8 (viscosa)

Se disuelve por agitación en 50 partes de agua 1 parte del preparado pigmentario obtenible según el Ejemplo 1 y se deslíe la solución en 987 partes de viscosa madurada, lista para hilar, con un contenido que corresponde a 75 partes de celulosa. Luego se hila la viscosa en fibras largas de la manera ordinaria, con ayuda de un baño de precipitación que contiene ácido sulfúrico. A continuación se lavan las fibras en baños de tratamiento ulterior (por ejemplo, de agua), se desulfuran (por ejemplo, con soluciones acuosas diluidas de Na_2S y NaOH), se lavan y se avivan. Las fibras resultantes presentan gran intensidad de color, matiz puro, excelente brillo y división fina y homogénea del pigmento.

5.
10.
15.

En lugar del preparado según el Ejemplo 1 pueden emplearse con resultado igualmente bueno los preparados según el Ejemplo 2 a), 2 b), 2 c), 4 y 5.

EJEMPLO 9 (hoja de celulosa)

20.

Las mismas soluciones de viscosa pigmentadas que se emplearon en el Ejemplo 8 para la preparación de fibras pueden elaborarse con resultado igualmente bueno en hojas tejidas homogéneamente.

25.

En lugar de introducir el preparado en forma



seca, se le puede emplear por este procedimiento en forma de una pasta acuosa.

EJEMPLO 10 (colores de emulsión)

5. Se deslíen en 98 partes de Eklasit A (color de emulsión de acetato de polivinilo, pasta blanca de TiO_2 de la firma Eklatín, de Solothurn) 2 partes del preparado obtenido según el Ejemplo 1. Resulta una tinción muy homogénea, con buena finura de distribución del pigmento. La aplicación puede efectuarse con aparato extensor de película, pincel o rodillo de piel de cordero.
- 10.

Asimismo son aptos para la pigmentación de colores de emulsión los preparados según los Ejemplos 2 a), 2 b), 2 c), 2 d), 3 a), 4, 5, 6 y 7.

15.

En lugar de introducir los preparados en forma seca, se los puede emplear según el procedimiento anterior en forma de una pasta acuosa.

20.

Si antes del secado pulverizador se hielan los preparados hasta -14° y se los vuelve a derretir, las pastas congeladas y otra vez derretidas muestran la misma estabilidad de dispersión y la misma finura de división del pigmento que las pastas que no se han congelado y dan en las tinciones acuosas con color de emulsión de acetato de polivinilo tinturas de la misma calidad que aquéllas.

25.



EJEMPLO 11 (tinción de papel en la masa)

Se prepara un papel de la calidad siguiente:

- 100 partes de celulosa sulfítica, blanqueada, a 40° SR
- 10 partes de caolín
- 5. 0,5 partes del preparado según el Ejemplo 2, c)
- 2,0 partes de cola de resina y
- 4,0 partes de sulfato de aluminio.

El papel queda teñido homogéneamente y presenta buena finura de distribución del pigmento.

En lugar del preparado según el Ejemplo 2, c), pueden emplearse con resultado igualmente bueno los preparados según los Ejemplos 2 d), 4 y 5.

15. EJEMPLO 12 (Estampación con pigmento)

a) Se prepara una pasta de estampar de la composición siguiente:

- 20 partes del preparado según el Ejemplo 2, c)
- 20. 960 partes de espesamiento de licante Oremasin PLT al 15 %, constituido por
 - 150 partes de licante Oremasin PLT (Ciba)
 - 320 partes de agua y
 - 530 partes de bencina para barnices y
- 25. 25 partes de nitrato amínico/agua 1:1.



La aplicación se efectúa en forma de estampación de película sobre algodón mercerizado, con fijación a 150° durante 4 minutos.

5. b) Se corta 1 parte de pasta de imprimir según el apartado a) con 9 partes de pasta de encabezamiento, constituida por

- 50 partes de ligante Oremasin PLT (Ciba)
- 10 partes de emulgente Oremasin P (Ciba)
- 10. 240 partes de agua
- 680 partes de bencina para barnices y
- 20 partes de nitrato amónico/agua 1:1

15. La aplicación se efectúa como estampación de película sobre algodón mercerizado, con fijación a 150° durante 4 minutos.

En lugar del preparado según el Ejemplo 2, c), puede emplearse con resultado igualmente bueno el preparado según el Ejemplo 2, d).

883305

N O T A



5. Describo el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 8834/68 del 14-6-68 y 7006/69 del 7-5-69, existiendo en ellas unidad de invención.

10. 1.- Procedimiento para componer preparados de colorante caracterizado porque el colorante, insoluble en agua, se trata con un éster, en proporción cuantitativa de 0,1 a 4 partes de éster por 1 parte de colorante y preferentemente de 0,1 a 1,5 partes de éster por 1 parte de colorante, cuyo éster procede de la reacción entre un compuesto orgánico polihidroxiado y uno o más ácidos inorgánicos polivalentes, llevada la reacción en forma tal que los ésteres resultantes contengan al menos un radical del ácido libre o en forma de su sal correspondiente soluble en agua; elaborándose el producto colorante y éster en presencia o no de un aclarador óptico, el cual interviene en proporción de 0,1 a 1,5 partes por 1 parte de colorante, siguiéndose el secado del material por pulverización.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos orgánicos polihidroxiados componentes del éster de la formulación, pertenecen al grupo de los hidratos de carbono, preferentemente la celulosa, verificándose su esterificación preferentemente con ácido sulfúrico, en cuyos ésteres además de los radicales del



ácido sulfúrico, pueden contenerse o no un radical o más de ácidos carboxílicos, presentando o no la celulosa esterificada parte de sus restantes grupos hidroxílicos eterificados con radicales orgánicos.

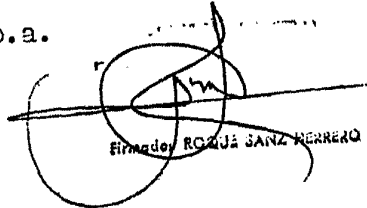
5. 3.- Procedimiento para componer preparados de colorante.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid a, 13 de Junio de 1.969.

p.a.


Armando ROJAS SANZ HERRERO