

387968

CAS 6960/E



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE 09
SUBCLASE B

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS FORMAS COMERCIALES DE COLORANTES ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas formas comerciales de colorantes sintéticos y a un procedimiento para su preparación por medio de láminas de plástico solubles. Atañe sobre todo a envases hechos de láminas solubles en agua y llenados con polvos de colorante solubles en agua y a la preparación de estos envases.

Se ha vuelto de uso general el envasado de los más diversos materiales (tanto sólidos como líquidos, y entre ellos también los colorantes) en láminas de plástico. Es-

387968



- tos envases presentan muchas ventajas, entre otras el aspecto atractivo de los materiales así envasados, la dosificación previa del contenido del envase, con lo que al usar el contenido se dispone de producto suficiente para la realización eficaz de la tarea deseada, y la reducción de las molestias que van asociadas con el empleo de géneros a granel que levantan polvillo o resultan indeseables en otras formas cuando entran en contacto con el usuario (ensuciamiento, irritación de las mucosas por las partículas de polvo, etc).
5. Hasta ahora, las envolturas a base de láminas de plástico, papel, cartón o metal que se utilizaban no eran solubles en los disolventes usuales, por lo cual era imprescindible quitar la envoltura (o el envase) antes del empleo de los colorantes.
10. De acuerdo con el invento aquí expuesto se propone utilizar, en vez de las envolturas a base de materiales insolubles empleadas hasta ahora, envolturas que son solubles en los mismos disolventes que los colorantes que ellas envuelven. Así, por ejemplo, los colorantes solubles en acetona se encierran ventajosamente en envolturas de acetilcelulosa o se recubren con acetilcelulosa. Los envases hechos de láminas solubles en agua se prestan especialmente para servir de recipientes para cantidades previamente dosificadas de colorantes solubles en agua, particularmente de
15. colorantes reactivos solubles en agua. El empleo de los
- 20.
- 25.

387968



envases solubles en agua aumenta evidentemente la comodidad y la seguridad para el usuario, el cual echa simplemente el envase al agua sin necesidad de abrir ni quitar los envases insolubles en agua de antes.

5. Objeto de este invento son por tanto nuevas formas comerciales de colorantes, constituidas por un colorante, eventualmente encabezado o acondicionado de algún otro modo, que está encerrado en una envoltura que es soluble en un disolvente apropiado para preparar una solución tintórea o una pasta tintórea. La envoltura puede formar, por ejemplo, un recubrimiento en torno a pastillas o granulados de colorante, o puede ser una lámina (por ejemplo, en forma de bolsa) en la que está envasado un polvo de colorante.
- 10.
15. En calidad de envolturas solubles en agua entran en cuenta las materias mucilaginosas y los polisacáricos solubles en agua, como hidroalquilcelulosa, carboximetilcelulosa, polimerizados mixtos de éter metílico de polivinilo/anhídrido maleico y sobre todo el alcohol polivinílico o respectivamente el alcohol polivinílico plastificado, por ejemplo, con etilenglicol o con otra substancias que no afecte fundamentalmente a la descomposición del alcohol polivinílico en el agua.
- 20.

En calidad de colorantes, con la elección adecuada.

387968



- del material destinado a la formación de la envoltura entran en cuenta prácticamente todos los tipos. Con las envolturas solubles en agua puede utilizarse colorantes de tina y dispersión, eventualmente tinados y eventualmente junto con los humectantes y dispersantes necesarios para su dispersión en agua. Pero se emplean con ventaja los colorantes solubles en agua, y más precisamente colorantes monoazoicos y poliazoicos, tanto metalizados como desmetalizados, colorantes antraquinónicos, colorantes nitro, colorantes formazánicos y colorantes ftalocianínicos. Particularmente interesante resulta este invento con los colorantes fibrorreactivos de todas clases. Estos colorantes se conocen en tan gran número, que huelga una exposición más detallada.
- 5.
- 10.

- Las nuevas formas comerciales se preparan de acuerdo con este invento incluyendo polvo de colorante en una envoltura soluble o recubriendo pastillas o granulados de colorante con una envoltura soluble. Para el recubrimiento se emplean, por ejemplo, soluciones de las substancias que han de formar la envoltura. Dichas soluciones se aplican luego a las pastillas, cápsulas o granulados de colorante por una de los procedimientos conocidos; por ejemplo, en caldero de grageado giratorio, por el procedimiento de rociadura en turbulencia o por el procedimiento de sumersión. La preparación de microcápsulas de colorante es menos recomendable, pues en las microcápsulas la cantidad de material
- 15.
- 20.
- 25.

387968



formador del recubrimiento es tan grande respecto a la cantidad de colorante, que pesa demasiado intensamente en el empleo ulterior en el baño tintóreo y no puede descuidarse más.

5. Otro método para obtener las formas comerciales según este invento consiste en incorporar los colorantes a una fusión o solución de un material correspondiente formador de lámina (como, por ejemplo, alcohol polivinílico o polietilenglicol de peso molecular medio 3000 a 10000), dejar que se solidifique la masa así obtenida y eventualmente comprimirla en pastillas, de modo que por pastilla la cantidad empleada de material formador de lámina sea suficiente para cubrir por completo el colorante pulverulento.
- 10.
15. Para la preparación de saquitos o envases mayores pueden recurrirse a los métodos usuales en la técnica. Así, puede sellarse térmicamente una lámina de alcohol polivinílico. La formación de los envases puede realizarse también de cualquier otro modo y el contenido del envase puede introducirse del modo que se desee. Así, por ejemplo, puede hacerse pasar por una máquina rellenaora o envasadora una banda flexible de alcohol polivinílico, formándola en tubo, llenarse éste con el colorante que se ha de envasar y formar recipientes cerrados por compresión del tubo perpendicularmente a su longitud. Método preferidos para la forma-
- 20.
- 25.

387968



- ción de los envases de láminas se describen en las páginas 395 y 396 de la "Encyclopedia Issue for 1958", de la revista "Modern Packaging", 31, nº 3A, y en la patente norteamericana 2 936 263. Según otro método preferido para
5. la formación de los envases, inmediatamente antes de la formación del envase se aplica a la lámina, por extensión o de otro modo, agua suficiente para que la lámina quede pegajosa. Luego se sellan una a otra las dos capas de la lámina por simple presión, sin empleo de calor, mientras
10. la lámina está todavía pegajosa.

- Las láminas solubles en agua que son aptas para la formación de los envases pueden prepararse a partir de las numerosas calidades de alcohol polivinílico que existen en el comercio. Pero también son apropiadas las láminas solubles en agua a base de este material que contienen de 0 a
15. un 20 % de acetato de polivinilo. El alcohol polivinílico empleado para fabricar las láminas puede estar plastificado interiormente. La plastificación interna se produce, por ejemplo, mediante etoxilación del alcohol polivinílico de la
20. manera que se describe en la patente norteamericana 1 971 662. La plastificación mediante etoxilación impide que el plástico se vuelva frágil y con ello se aumenta en cierto grado su resistencia al desgarro; se sabe precisamente que la causa de la rotura prematura de los envases
25. hechos de láminas solubles en agua de alcohol polivinílico,

387968



- al recibir golpes, es la fragilización. Se sabe también que la resistencia de una lámina de alcohol polivinílico depende de su contenido de agua. Ahora bien, las láminas solubles en agua son, por naturaleza, permeables al vapor de agua y en consecuencia alcanzan fácilmente el equilibrio de su contenido de humedad con el contenido de humedad de la atmósfera circundante. No se puede, pues, resolver el problema simplemente elevando el contenido de humedad de la lámina o añadiendo a ésta un material higroscópico, como la glicerina, porque la lámina pierde rápidamente por evaporación el agua que ha absorbido, hasta tener el contenido de agua en equilibrio con el ambiente, de modo que la lámina se deseca hasta un contenido de humedad que a temperaturas bajas es demasiado escaso para mantener la lámina en el estado plástico deseado.
- 5.
- 10.
- 15.

- El contenido correcto de humedad de un envase de lámina soluble en agua de alcohol polivinílico que esté lleno de polvo de colorante puede ser mantenido (con lo que se evita la rotura prematura a causa de los choques normales y las sacudidas) incluyendo en el envase un hidrato de sal inorgánica u orgánica de propiedades determinadas, en cantidad tal que la humedad relativa de la atmósfera dentro del envase se mantenga suficientemente alta para mantener al nivel deseado el contenido de humedad de la lámina, aun cuando la humedad externa tenga niveles muy bajos. El hidrato
- 20.
- 25.

387968

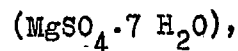


to presente en el contenido del envase soluble en agua puede añadirse antes del envasado, en cualquier fase de la elaboración, al colorante que se ha de envasar.

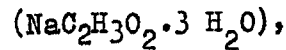
Como ejemplos de hidratos de sales inorgánicas que

5. son aptos para los fines de este invento cabe señalar:

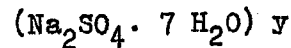
el heptahidrato de sulfato de magnesio



el trihidrato de acetato sódico



10. el heptahidrato de sulfato sódico



el decahidrato de sulfato sódico



Asimismo pueden añadirse otros agentes de encabezamiento

15. que se usan de ordinario en la industria de los colorantes (por ejemplo, urea, dextrina, agentes de distribución, etc.) a los polvos de colorante.

El espesor de las láminas solubles en agua que pueden emplearse para los envases según este invento se halla

20. entre unas 6 y 75 micas. Las láminas más delgadas no tienen suficiente resistencia a la tracción para sostener, sin desgarrarse, el peso del contenido del envase, mientras que las láminas más gruesas no resultan económicas por el coste. Varios envases individuales llenos, hechos de lámina

25. soluble en agua, pueden alojarse en una caja de cartón, para

387968



almacenamiento y expedición, y varias cajas de cartón pueden depositarse en un recipiente de expedición, normalmente hecho de cartón o de otro material firme o rígido que imparta protección suplementaria. Los envases individuales pueden también envasarse directamente en un recipiente de expedición.

Siempre que se empleen envolturas para colorante hechas de alcohol polivinílico resultará necesario, la mayoría de las veces, recubrirlas de una segunda envoltura (como, por ejemplo, una de cloruro de polivinilo, de poliéster o de polipropileno) impermeable al aire y a la humedad, para aumentar la resistencia al desgarro y también la resistencia a la humectación, es decir, para impedir que la envoltura de alcohol polivinílico, soluble en agua, se disuelva en el aire húmedo. Por otra parte, la segunda envoltura evita el desecamiento intenso de la envoltura de alcohol polivinílico en aire seco, lo que ocasionaría fragilización. En concordancia con esto, también al soldar la lámina de alcohol polivinílico debe evitarse el desecamiento excesivo en el lugar de soldadura.

Mediante un mecanismo apropiado de abertura (por ejemplo, un cordón de desgarro) puede, inmediatamente antes del uso, desprenderse de la envoltura cerrada en forma hermética al aire (por ejemplo, envoltura de poliéster soldada) la envoltura de alcohol polivinílico con su contenido

387968



de colorante.

Muy ventajoso es en muchos casos el empleo de una envoltura hecha de un alcohol polivinílico que, según el grado de hidrólisis (relativamente alto), sea insoluble en agua fría (por ejemplo, a menos de 40° C) pero fácilmente soluble en agua caliente. En tales casos puede prescindirse eventualmente del empleo de una envoltura protectora suplementaria (envoltura externa).

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- No obstante, por lo general es recomendable emplear una envoltura externa, por ejemplo como protección contra la humedad y particularmente para mejorar la resistencia mecánica, incluso cuando la envoltura interna, en lugar de ser de alcohol polivinílico, está hecha de otro material. Esta envoltura externa debe ser pues, preferentemente, de una materia impermeable a la humedad y resistente al desgarro. Según sea el material de la envoltura interna, entren en cuenta para la envoltura externa, por ejemplo, el aluminio, el papel, la celofana, el poliéster, el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilideno o el polipropileno. Cuando la envoltura interna consta de una materia transparente, se emplea con ventaja para la envoltura externa también el material transparente, para que sea visible el matiz del colorante envasado.

La nueva forma comercial es apropiada también para

387968



- los aclaradores ópticos, pues éstos propenden mucho, en parte, a levantar polvillo. Esta propiedad es muy desventajosa porque los rastros no son visibles en seguida y ya no es posible detraer ni igualar. Con las nuevas formas comerciales según este invento se pueden teñir los mismos materiales que con los colorantes que entran en consideración. Se las puede emplear directamente para la preparación de los necesarios baños tintóreos sin quitar antes las envolturas solubles. Al mismo tiempo ofrecen ventajas, como ahorro de tiempo y de personal calificado, pues no se necesita ninguna pesada previa, sino sólo el recuento de los envases, que contienen todos la misma cantidad de colorante; y además se conservan mejor que el polvo de colorante que contienen, pues su masa más compacta presenta menos superficie de ataque a las influencias ambientales nocivas que el polvo, lo cual puede resultar particularmente ventajoso en el caso de los colorantes reactivos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Quando se emplea el alcohol polivinílico como material de las láminas surge la ventaja de que la adición de alcohol polivinílico al baño tintóreo, incluso en cantidades mayores, no ejerce prácticamente ninguna influencia perniciosa en la tintura y además en presencia de alcohol polivinílico aumenta la solubilidad de los colorantes difícilmente solubles.
- 20.

25. En los ejemplos que siguen, mientras no se advier-

387968



ta otra cosa las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

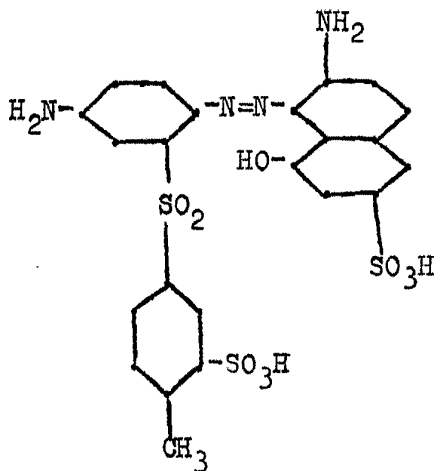
5. Mediante secado por pulverización de la mezcla de preparación del colorante a base de ácido gamma y 2-sulfo-4-(alfa7bromopacrilamino)-anilina diazoada se prepara un polvo granuloso, que mediante sellado térmico se envasa en paquetes constituidos por una lámina de alcohol polivinílico soluble en agua, de 38 micras de espesor.
- 10.

- Para preparar los baños tintóreos, los paquetes de colorante obtenidos se disuelven directamente en agua, sin quitar la lámina de polivinilo, o se ponen en solución mediante medidas especiales. Con los baños así formados puede, eventualmente después de añadir auxiliares tintóreos que por otra parte se deseen, teñirse la lana con matices rojos sólidos por los métodos usuales.
- 15.

Ejemplo 2

- Se neutralizan con solución 2-n de hidróxido sódico 55 partes del colorante de la fórmula
- 20.

387968



- 5.
10. en 1000 partes de agua y se trata la solución con 15,4 partes de acetato sódico anhidro. Agitando intensamente, se instila en el curso de 30 minutos, a temperatura de 0 a 5°, una solución de 25 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo. Al cabo de breve tiempo, el grupo amínico queda completamente acilado. El colorante así obtenido se precipita de la manera ordinaria por adición de cloruro sódico,
15. se separa por filtración, se muele y se seca. Se añade 10 % de hepta hidrato de sulfato sódico al polvo de colorante obtenido y luego se envasa la mezcla en paquetes constituidos por una lámina de alcohol polivinílico soluble en agua, de 38 micras de espesor. Los paquetes de colorante así obtenidos tiñen la lana, en baño neutro hasta acético, con tonos rojos resistentes a la mojadura y a la luz.
- 20.

387968



Prescripción tintórea:

- Se disuelven 4 paquetes de 500 g cada uno de este colorante en 4000 litros de agua, se añaden 10 kg de sulfato sódico cristalizado y 0,5 kg de un producto de adición de óxido de etileno a oleilamina y se introducen en el baño tintóreo así obtenido 100 kg de lana bien humedecida, a temperatura de 40 a 50°. Luego se agregan 2 kg de ácido acético al 40 %, se lleva en el curso de media hora hasta ebullición y se tiñe hirviendo durante 3/4 de hora. Por último se aclara la lana con agua fría y se la seca. La lana queda teñida con tonos rojos sólidos al lavado, de buena resistencia a la luz.
- 5.
- 10.

Preparación del producto de adición de óxido de etileno

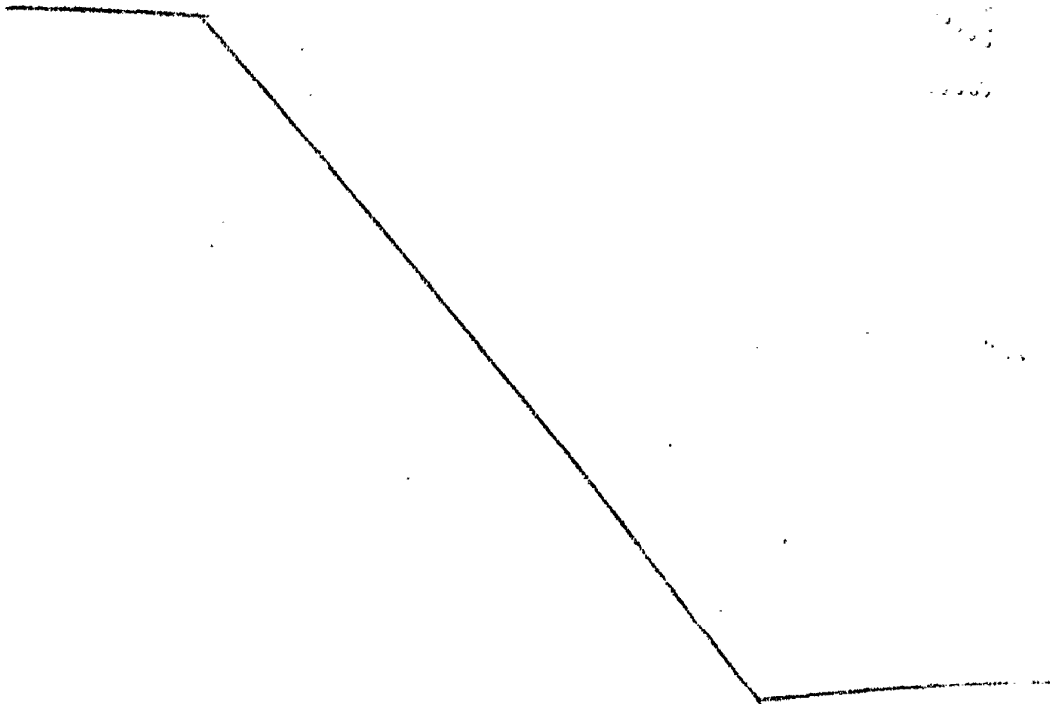
- Se tratan con 1 parte de sodio finamente dividido 100 partes de oleilamina técnica y se calienta la mezcla a 140°, después de lo cual se introduce óxido de etileno a temperatura de 135 a 140°. Tan pronto como el óxido de etileno se absorbe con rapidez, se baja la temperatura hasta 120-125° y se prosigue la introducción de óxido de etileno hasta la absorción de 113 partes de éste. El producto de reacción resultante se disuelve en agua de manera prácticamente límpida.
- 15.
- 20.

387968



Otros ejemplos de colorantes y de aclaradores ópticos en la nueva forma comercial pueden verse en la tabla que sigue, en la que se indican:

5.
 - en la columna I, los colorantes o aclaradores,
 - en la columna II, los eventuales aditivos,
 - en la columna III, el material de la envoltura interna,
 - en la columna IV, el material de la envoltura externa y
10.
 - en la columna V, un disolvente apropiado para la envoltura interna.



387968



I	II	III	IV	V
Acid Orange 3 C.I. 10385	Sal de Glauber Dextrina	PVA	Papel	Agua Etanol
Dispers Red 13 C.I. 11.115	Sal común	"	PP	Etanol Acetona
Acid Yellow 9 C.I. 13015	Sal común Dextrina	"	"	Agua
Acid Orange 50 C.I. 13150	Dispersante	"	"	Agua Etanol Cellosolve
Acid Blue 89 C.I. 13405	Fosfato	"	Papel	Agua Etanol
Acid Green 12 C.I. 13425	Sal común Dextrina	"	"	Agua Etanol
Mordant Yellow 18 C.I. 13990	Dispersante	"	"	Agua Acetona
Acid Red 3 C.I. 14910	Fosfato	"	PP	Agua Etanol
Acid Violet 13 C.I. 16640	-	PVA	"	Agua Etanol
Acid Yellow 13 C.I. 19120	-	"	"	Agua
Acid Brown 43 C.I. 20300	-	"	"	Agua
Acid Blank 1 C.I. 20470	Sal común Dextrina	"	"	Agua Etanol
Direct Red 54 C.I. 29215	Fosfato	"	PVC	Agua
Direct Blue 82 C.I. 34130	"	"	"	Agua

387968



I	II	III	IV	V
Fluorescent Brightening Agent 32 C.I. 40620	-	PVA	Alu	Agua
Basic Violet 3 C.I. 42555	-	AeC	Cph	Etanol Agua
Acid Violet 17 C.I. 42650	-	"	PE	Agua Etanol
Basic Red 8 C.I. 45150	-	Mec	"	Agua Etanol
Basic Orange 15 C.I. 46045	-	CMec	"	Agua Etanol
Mordant Blue 59 C.I. 51125	Sal común	HAeC	"	Agua Etanol
Vat Blue 18 C.I. 59815	-	AeC	PP	Acetona
Dispers Red 9 C.I. 60505	-	"	PVC	Acetona Etanol
Acid Green 36 C.I. 61595	Sal de Glauber Dextrina	CAeC	"	Agua
Reactive Blue 5 C.I. 61210	Sal común	CMec	PP	Agua
Acid Blue 249 C.I. 74220	"	HAeC	"	"
Acid Blue 193 C.I. 15707	-	MeC	"	"
Acid Violet 92 C.I. 15708	-	"	"	"

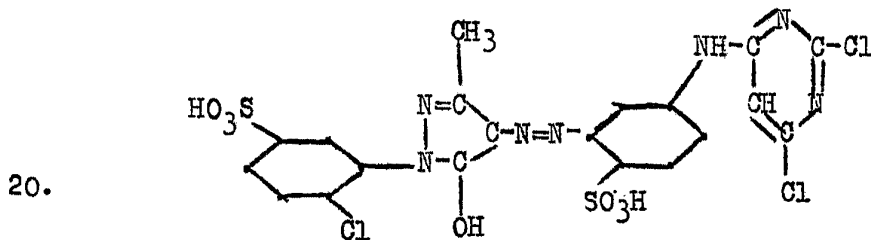
387968



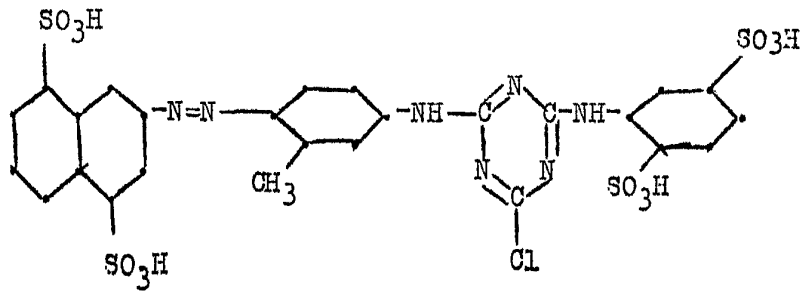
En la tabla significan:

- PVA Alcohol polivinílico
- PP Polipropileno
- PE Poliéster
- 5. PVC Cloruro de polivinilo
- Cph Celofana
- Alu Aluminio
- MeC Metilcelulosa
- AeC Etilcelulosa
- 10. HAcC Hidroxietilcelulosa
- OMeC Carboximetilcelulosa
- CAeC Carboxietilcelulosa
- AcC Acetilcelulosa

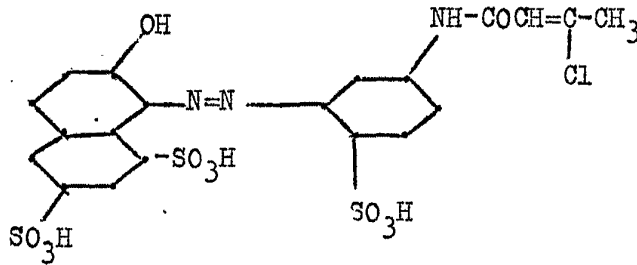
15. Se obtienen asimismo buenos resultados tintóreos si se forman baños tintóreos o pastas de estampar con envases de alcohol polivinílico que contengan los colorantes de las fórmulas siguientes:



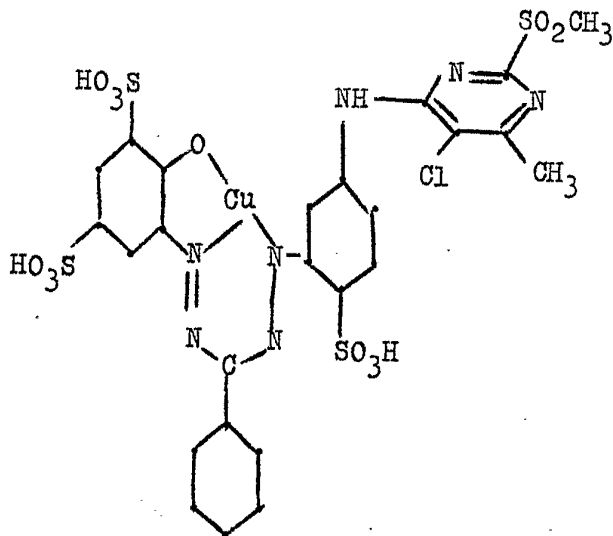
387968



5.



10.

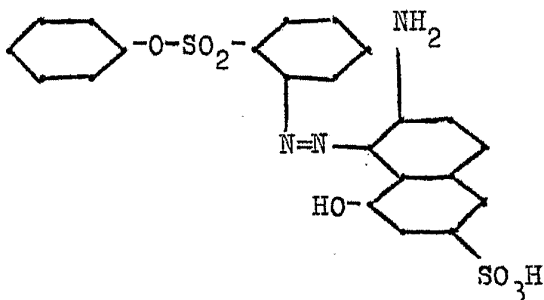


15.

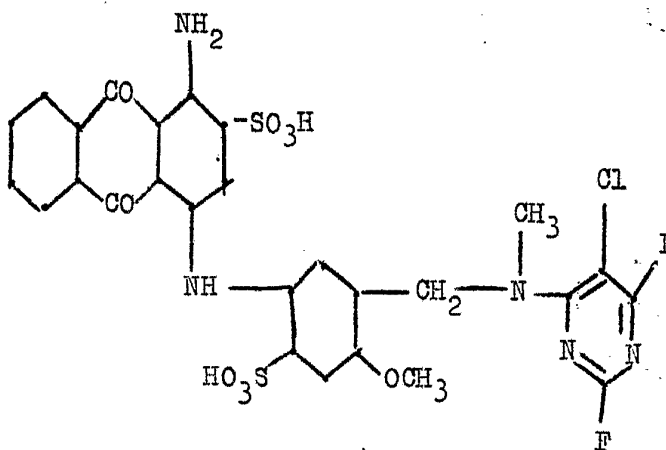
387968



5.

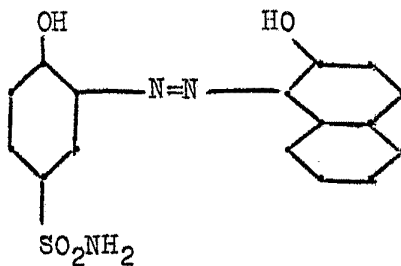


10.



Si se emplea el complejo de cobalto 1:2 del colorante de la fórmula

15.

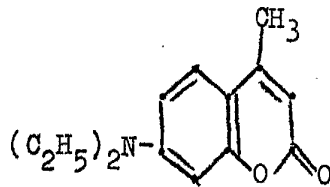
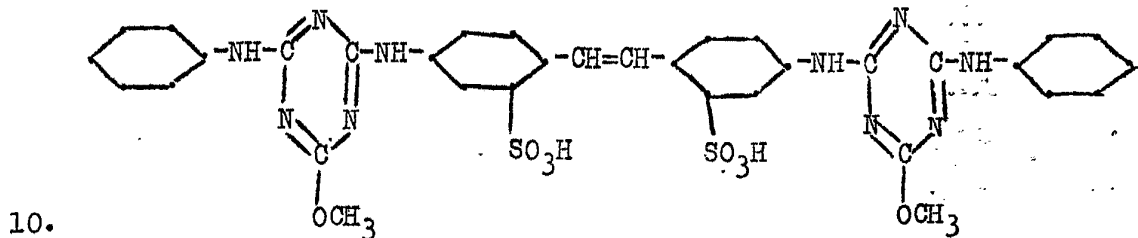


387968



para teñir en la masa de hilar la seda de acetato, es decir, para teñir una solución de acetilcelulosa en acetona antes de la hilatura, también es preferible utilizar el colorante en envoltura de acetilcelulosa.

5. En calidad de aclaradores ópticos de la serie estilbénica o de la serie cumarínica cabe señalar además los de las fórmulas



15. que igualmente se utilizan con ventaja en la nueva forma comercial.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 1776/70 del 6.2.70 y 851/71 del 20.1.71.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevas formas comerciales de colorantes orgánicos, aptos para la formación de baños tintóreos o pastas de estampar, caracterizado por incluirse polvo de colorantes orgánicos o aclaradores ópticos pulverulentos en una envoltura soluble, en cuya realización, el procedimiento comprende el tratamiento de dichos colorantes o aclaradores ópticos con dicha envoltura soluble, bien por rociadura en turbulencia o por sumersión de los mismos, en forma de pastillas o granulados, con una solución del agente recubriente seleccionado, bien por su incorporación a una fusión o solución de un material formador de una lámina recubriente, con solidificación posterior y eventual conformación en pastillas y, en ambos casos, opcionalmente, incluirse el material provisto de la envoltura soluble en una segunda envoltura, de preferencia insoluble en agua, y seleccionada en forma tal que constituye un agente preventor de la humedad y mejorante de la resistencia mecánica del primer recubrimiento.

25. 2. Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque como material recubriente o formador de lámina se selecciona preferentemente alcohol polivinílico y, como colorantes incluidos en dicha envoltura, los colorantes fibrorreactivos solubles en agua, particular-

ME



mente los que presentan un grupo fibrorreactivo heterocíclico o alifático, en especial una agrupación halogen-1,3,5-triacínica o halogen-acrídica, y también los colorantes monoazoicos o antraquinónicos solubles en agua.

5.

3. Procedimiento para la preparación de nuevas formas comerciales de colorantes orgánicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Febrero de 1971

p.a.

ME