



File 21-4-75

Int. Cl.²: C09B

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GRANULADOS DE COLORANTE", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a granulados de colorante de forma estable, no pulverulentos, al procedimiento para su preparación, así como a la utilización de los mismos para la preparación de baños de colorante y pastas de estampar acuosos y orgánicos.

5.

Es conocido que muchos colorantes son incómodos de manipular a causa de la generación de polvo. Ya se ha propuesto anteriormente obtener preparados de colorantes exentos de polvo mediante adición de pequeñas dosis de aceite mineral o de líquidos orgánicos polares o mediante desecado por pulverización

10.



y transformación en una forma de microgranulado. Ni los aditivos citados ni los productos desecados por pulverización conducen sin embargo a polvos exentos de polvo, además estos últimos muestran en su mayoría un gran volumen a granel, son desiguales en la granulometría y según su finura fácilmente humectables. Además ya se ha ensayado transformarlos en granulados de grano grueso o mediante compactación en tabletas. Asimismo estos productos muestran todavía una cohesión insuficiente y se desintegran bajo formación de polvo en un largo almacenado o por esfuerzo mecánico. Por ello poseen una humectabilidad y solubilidad insuficientes incluso en agua caliente.

Ahora se ha encontrado que con evitación de las desventajas citadas pueden elaborarse colorantes acuosolubles para formar granulados de colorante de forma estable y no pulverulentos con una granulometría de preferencia de 1 mm por lo menos. Estos granulados de colorante se caracterizan porque contienen uno o varios colorantes acuosolubles, y, calculado sobre el peso total del granulado, de 0,1 a 20% en peso de un dispersante y/o humectante, de 5 a 50% en peso de un ligante y de 0 a 50% en peso de otros aditivos.

En calidad de colorantes acuosolubles pueden entrar en consideración colorantes aniónicos y catiónicos.

Entre los colorantes aniónicos son de comprender no solo los colorantes que llevan grupos ácidos, como grupos de ácido sulfónico, sino también colorantes, metálicos complejos, como los complejos metálicos 1:1 y 1:2, que pueden contener eventualmente grupos fibrorreactivos. Los colorantes aniónicos acuosolubles pueden pertenecer a clases químicas diferentes. Por ejemplo se trata de colorantes de ftalocianina, nitro, di-

413406



- fenilmetánicos o trifenilmetánicos, de oxacina, tiacina, di-
oxacina, xanteno, pero sobre todo de antraquinona, como por
ejemplo derivados de 1-amino-2-sulfo-4-aril-aminoantraquino-
na y colorantes azcicos de las series monoazoica, disazoica
5. o poliazoica. Estos colorantes pueden también contener metal
enlazado en forma compleja, como complejos 1:1 de níquel, co-
balto, cobre o cromo y sobre todo los complejos simétricos o
asimétricos 1:2 de cobalto o de cromo de colorantes o-carbo-
xi-o'-hidroxiazocicos o en especial o,o'-dihidroxiazocicos del
10. tipo bencen-azo-bencénico, naftalin-azo-naftalínico, bencen-
-azo-naftalínico, bencen-azo-pirazólico o de amida de ácido
bencen-azo-acético.

- En los colorantes catiónicos acuosclubles se trata
de aquellos que poseen un catión tintóreo y un anión exento
de color. Se citan: las sales usuales o las sales de haluro me-
15. tállico, por ejemplo las sales dobles de cloruro de cinc de
colorantes catiónicos, en especial los colorantes metflicos,
azometínicos o azcicos, que contienen el anhídrido de indoli-
nio pirazolio, imidazolio, tiazolio, tetrazolio, oxadiazolio,
20. tiodiazolio, oxazolio, diazolio, piridinio, pirimidinio o pi-
racinio. Los heterociclos citados pueden estar eventualmente
substituidos y/o estar condensados con anillos aromáticos.
Además pueden entrar en consideración asimismo los coloran-
tes catiónicos de las series difenilmetánica, trifenilmetáni-
25. ca, oxacínica y tiacínica, así como por último también sales
de colorante de la serie arilazoica y antraquinónica, con
grupos de amonios externos.

En calidad de dispersantes y/o humectantes utiliza-
bles según la invención pueden entrar en consideración no solo



los compuestos no ionógenos sino también los cationactivos en especial los anionactivos.

- En calidad de dispersantes o bien humectantes no ionógenos se citan sobre todo los éteres poliglicólicos, como
5. éter alquilpoliglicólico, éter alquenilpoliglicólico, éter alquilfenilpoliglicólico o éter alquilfenolpoliglicólico, como por ejemplo éter octilfenilpoliglicólico.

- Dispersantes o bien humectantes cationactivos son por ejemplo los compuestos amínicos, como diaminas o poliaminas
10. alquiladas o aciladas, los productos de reacción de ácidos grasos con de preferencia de 10 a 20 átomos de carbono con diaminas o poliaminas, los productos de reacción de haluros alquílicos, como cloruro dodecílico o cloruro de estearilo con polialquilenpoliaminas, por ejemplo N-lauril-dietilontriamina, N-octil-trietilentetramina, N-octadecil-trietilentetramina y N-octadecil-trimetilendiamina. Además los productos de adición de óxido de etileno en diaminas o poliaminas
 15. alquiladas o aciladas del tipo de las polialquilenpoliaminas por ejemplo productos de adición de 20 a 50 moles de óxido de etileno en hexadeciletilendiamina, octadecildietilendiamina u octadeceniletilendiamina.
 - 20.

- Además pueden entrar en consideración todavía los compuestos de onio, como los compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo cuyo átomo N contiene por lo menos un radical
25. lipófilo, por ejemplo una cadena de alquilo con 10 a 20 átomos de carbono, o compuestos de piridinio cuaternarios, como piridina, cuyo átomo de nitrógeno está cuaternizado mediante un radical de alquilo superior o un radical de alcoximetileno, por ejemplo sulfato o cloruro de laurilpiridinio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de octadeciloximeti-

413406

= 5 =



lenpiridinio, cloruro de estearoilaminometilenpiridinio y cloruro de estearoiloximetilenpiridinio. En esta conexión se citan todavía los compuestos de imidazolinio, los derivados de tetrahidropirimidinio y los compuestos de onio exentos de nitrógeno.

5. Sin embargo las clases ventajosas de dispersantes o bien humectantes son sin embargo los anionactivos, como ácidos grasos, por ejemplo ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico o sus mezclas, como por ejemplo están contenidas en ácido oléico de coco, ácido oléico de palmiste; ácidos naftónicos; ácidos resínicos, como colofonia; ácidos biliares; además los sulfatos más diferentes, por ejemplo alcohóles con 10 a 18 átomos de carbono alifáticos primarios y sulfatados, como sulfato decílico, laurílico, miristílico, y oleílico de sodio o alcoholes alifáticos secundarios sulfatados; además los ácidos grasos sulfatados insaturados, los éteres de ácido graso o las amidas de ácido graso, los aductos sulfatados de alquilenoxilo, los alcoholes polivalentes sulfatos y parcialmente esterificados; y sobre todo los sulfonatos, como el sulfonato de alquile, por ejemplo sulfonato de laurilo, sulfonato de cetilo, sulfonato de estearilo, sulfonato de petróleo, sulfonato de nafteno, mersolato, sulfosuccinato dioctílico de sodio y oleilmetiltaurida (sal sódica), sulfonatos alquilarílicos, como los sulfonatos alquilbencénicos con cadena de alquilo rectilínea o ramificada con aproximadamente 7 a 20 átomos de carbono, y sulfonatos alquilnaftalínicos, como sulfonato nonilbencénico, sulfonato dodecilbencénico y sulfonato hexadecilbencénico, así como 1-isopropilnaftalín-2-sulfonato, di-isopropilnaftalinsulfonato, di-n-butilnaf-



- talinsulfonato, diisobutilnaftalinsulfonato, productos de condensación de ácidos naftalinsulfénicos y formaldehído, como disulfonato dinaftilmetánico, además sulfonatos de lignina, sulfonatos de éster y diamidas de ácidos policarboxílicos y
5. productos de condensación de ácidos grasos con sulfonatos aminoalquílicos.

- En calidad de ligantes pueden entrar en consideración las materias naturales y sintéticas acuosolubles más diferentes. Se citan en esta conexión en especial dextrina, almidón
10. de maiz, almidón de patata, gelatinas, así como sulfonatos de lignina y derivados de celulosa, se utilizan para preparar la ligazón entre los granos unitarios en el granulado. Por consiguiente su función corresponde a los ligantes de tabletas, según CZETSCH und FIEDLER, Hilfsstoffe für die Pharmacie und
15. verandte Gebiete, 1953, página 313.

- Según ello a los sulfonatos de lignina se puede dar en los granulados una función doble, es decir no solo como dispersantes sino también como ligantes. Además pueden estar presentes todavía como materias de carga, es decir como otros
20. aditivos.

- Otros aditivos, que pueden utilizarse eventualmente en los granulados de colorante son en especial las materias de carga. Como materias de carga se citan por ejemplo azúcares, como sorbita, sacarosa o glucosa, resinas, además ácido málico, caprolactama, acetamidas y sobre todo sales inorgánicas,
25. como nitrito potásico, sulfato sódico, fosfato sódico, cloruro sódico, pirofosfato sódico, tripclifosfato sódico y silicatos sódicos. Además pueden estar presentes todavía en calidad de otros aditivos, aceites mantenedores de la humedad, como gli-

413406

= 7 =



coles o glicerina, agentes explosivos, como una mezcla de bicarbonato sódico/ácido tartárico, bicarbonato amónico; espesantes, como alginatos, o en especial carboximetilcelulosa y polivinilpirrolidona así como secantes, por ejemplo a base de

5. dióxido de silicio.

La composición de los granulados debe procurarse de tal manera que por unaparte se alcance una cohesión suficiente de las partículas y por otra parte no se debe perjudicar las propiedades de solubilidad. Esto puede determinarse fácilmente mediante algunos ensayos previos.

10. te mediante algunos ensayos previos.

Su resistencia debe regularse en la preparación con la ayuda de ligantes, dispersantes, o bien humectantes, así como de otros aditivos de modo que los granulados por unaparte sean estables de forma y resistentes a la abrasión, y por otra parte la humectabilidad y solubilidad relativa correspondan a los requerimientos de aplicación.

15. parte la humectabilidad y solubilidad relativa correspondan a los requerimientos de aplicación.

Granulados de colorantes especialmente valiosos contienen, calculado sobre el peso total del granulado

10 a 90% en peso de por lo menos un colorante acuoso soluble,

0,3 a 15% en peso de un dispersante o bien humectante,

20. 5 a 45% en peso de un ligante,

4,7 a 50% en peso de un materia de carga y

0 a 5% en peso de otros aditivos.

Estos granulados de colorantes según la invención, que presentan un grosor de preferencia de 1 a 10 mm, pueden mostrar formas diferentes, como por ejemplo, grancs, hojuelas, bolas, cilindros, cilindros huecos o forma de tabletas. Son incluso muy estables en aire húmedo y muestran buena homogeneidad, resistencia y facultad de aspersion. Es en especial

25. que presentan un grosor de preferencia de 1 a 10 mm, pueden mostrar formas diferentes, como por ejemplo, grancs, hojuelas, bolas, cilindros, cilindros huecos o forma de tabletas. Son incluso muy estables en aire húmedo y muestran buena homogeneidad, resistencia y facultad de aspersion. Es en especial



de destacar que son sólidos al roce y no pulverulentos y no se ensucian en estado seco y están pegados a las paredes del recipiente y son bien humectables y fácilmente disolubles en agua caliente sin formación de grumos.

5. Los granulados de colorantes según la invención son apropiados ventajosamente para la preparación de baños de colorante y pastas de estampar acuosos u orgánicos. Su humectabilidad y solubilidad, en especial en agua caliente es por lo menos de buena, de forma que la mayoría son mejores que las marcas de polvos usuales en el mercado, ya que no presentan
10. ninguna formación de grumo.

- La preparación de estos granulados de colorantes se efectúa según métodos conocidos de la técnica de la granulación al elaborar para formar una masa colorantes acuosolubles secos o húmedos, por ejemplo en forma de una torta de prensa
15. con, calculado sobre el peso total del granulado, 0,1 a 20% de un dispersante o bien humectante, 5 a 50% de un ligante y eventualmente otros aditivos eventualmente bajo molienda o dispersión previa del colorante y se transforma en un granulado de colorante de forma estable y se seca.

20. Se hace esto en la técnica de modo que se amasa en un aparato de mezcla apropiado la torta de prensa de colorante con los componentes según la definición y la pasta de colorante se granula mediante una máquina granuladora usual y luego se seca por ejemplo con aire frío o caliente. La temperatura
25. de secado no debe exceder de 40 a 60°C en especial en los colorantes reactivos.

De preferencia se efectúa a temperatura ambiente.

Otra posibilidad consiste en que el polvo de coloran-

413406

= 9 =



te seco junto con los componentes según la definición y un poco de un disolvente, como por ejemplo agua, metanol, etanol, mezcla de alcohol/agua o acetona se amasa en un aparato de mezcla apropiado y la pasta de colorante obtenida se granula como

5. se ha indicado anteriormente en unamáquina granuladora usual y por último se seca. También existe la posibilidad de secar la pasta de colorante como tal y a continuación machacarla.

10. Otra posibilidad de la granulación consiste en que el polvo de colorante seco con los componentes según la definición se mezcla en un aparato de mezcla y se pasa por ejemplo por un tambor de granulación o un plato de granulación bajo inyección de un disolvente por ejemplo agua o alcohol o una mezcla de tales en una granuladora rotativa, (tocante al procedimiento véase el artículo "Granuliertechnik und Granuliergeräte" en Zeitschrift für Aufbereitungstechnik número 5 [1970] 15. página 262 y siguientes), el granulado de colorante originado de forma estable y a modo de bolas se seca en caso necesario con aire frío o caliente y se separan las partes de polvo que en todo caso permanecen y se conduce de nuevo a un granulador rotativo.

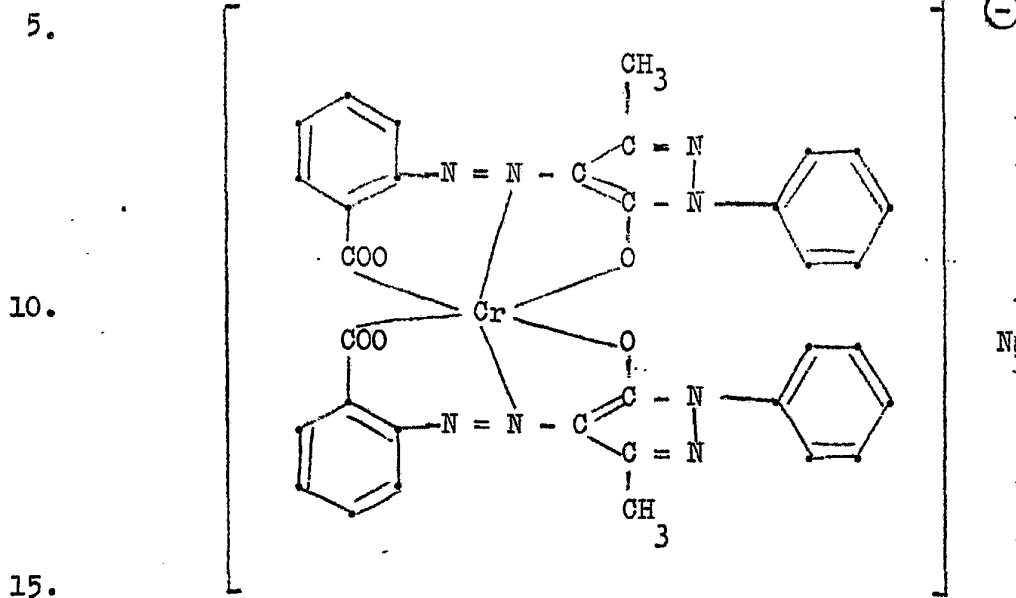
20. Los ejemplos siguientes aclaran la invención sin por ello limitarla.

Ejemplo 1

25. En un aparato de mezcla se elaboran para formar una mezcla de polvo 15 g de sulfosuccinato dioctílico de sodio, 120 g de bencensulfonato dodecílico, 280 g de sulfato sódico y 410 g de dextrina. Mediante un agitador de pasta se introduce esta mezcla de polvo durante unos 20 minutos en 312 g de torta del filtro húmeda del colorante amarillo complejo de cromo



1:2 de la fórmula



(56% de contenido de colorante, 44% de contenido de agua), de forma que se origina una masa homogénea, plástica y espesa.

Esta masa se prensa por un disco agujereado (diámetro de agujero aproximadamente 1 mm) mediante un tornillo de transporte y los cordones de colorante originados se secan en el aire durante unas 24 horas. A continuación se cortan los mismos en pequeños cilindros de aproximadamente 5 a 7 mm. Se obtiene aproximadamente 1 kg de granulado de colorante no pulverulento, de forma homogénea y apto para el esparcimiento, que mantiene su estado y forma en el almacenado en el aire y en el transporte.

25.

El granulado de colorante corresponde colorísticamente y desde el punto de vista de aplicación a los colorantes comerciales y la solubilidad en el agua corresponde al polvo de colorante usual en el mercado.

413406

= 11 =



Ejemplo 2

Se prepara mediante mezcla, una mezcla de polvo con los componentes siguientes:

5. 175 g de polvo de colorante seco, molido (colorante según el ejemplo 1)
- 15 g de sulfato laurílico de sodio,
125 g de bencensulfonato dodecílico,
350 g de metasilicato-5-hidrato de sodio,
335 g de dextrina.
10. Esta mezcla de polvo y se trata bajo amasado con 120 g de metanol, y a continuación se elabora hasta que se presenta una pasta amasada plástica y prensable. Si se procede usualmente como se ha descrito en el ejemplo 1, se obtiene asimismo aproximadamente 1 kg de un granulado de colorante en forma de
15. cilindros, no pulverulento, y apto para esparcimiento, que en el almacenado y en el transporte mantiene su forma, su estado no pulverulento y su buena humectabilidad.

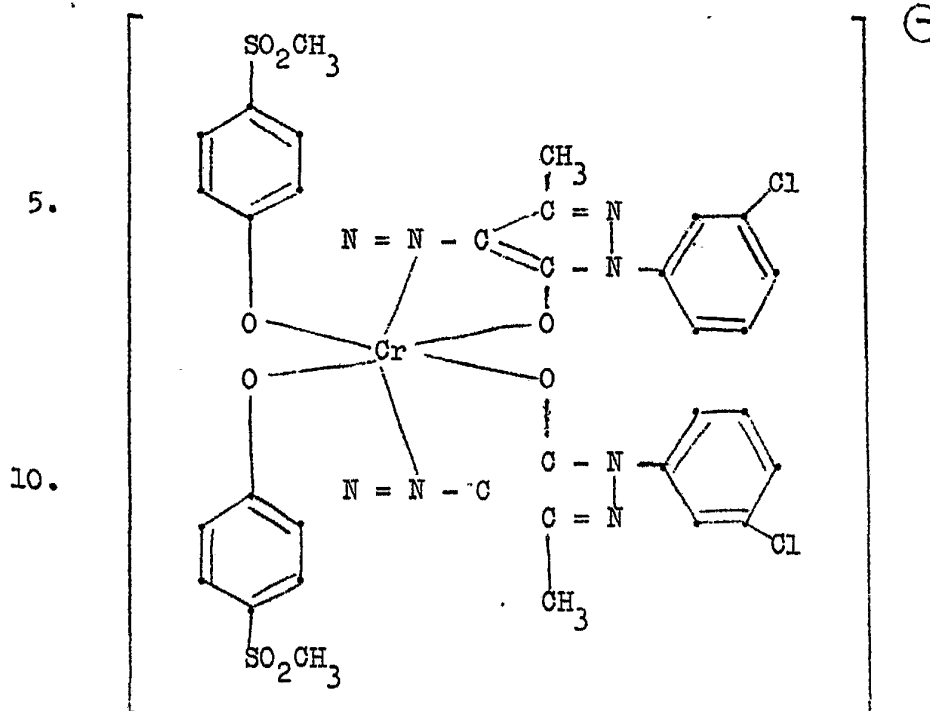
- Si la masa plástica se prensa y seca no mediante un tornillo de transporte sino mediante un tamiz con 0,5 a 2,0 mm
20. de ancho de mallas, se obtienen granulados de colorante granuloso con propiedades similares.

Ejemplo 3

Se elabora previamente en un aparato mezclador una mezcla de polvo de la composición:

25. 100 g de bencensulfonato dodecílico,
250 g de metasilicato-5-hidrato de sodio y
413 g de dextrina

y se elabora introduciendo en 350 g de torta de prensa del colorante anaranjado de la fórmula



15. (65% de contenido sólido y 35% de agua), de forma que se origina una masa pastosa homogénea y plástica, que se deja preformar mediante un granulador de rodillos perforados o bien un granulador de extrusión para constituir un granulado de forma homogénea. Tras el secado a temperatura ambiente se retiene aproximadamente 1 kg de un granulado de colorante de forma estable, exento de polvo y soluble en agua caliente, que corresponde colorísticamente y en la forma de aplicación a los colorantes del mercado en forma de polvo conocidos.
- 20.

Ejemplo 4

25. Como en los ejemplos 1 a 3 se introduce una mezcla de polvo, que consta de:

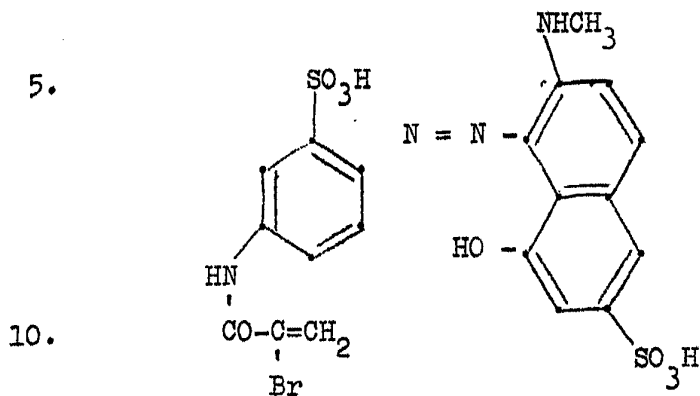
8,5 g de sulfosuccinato dioctílico de sodio,
 24,5 g de polvo de almidón,
 273,0 g de sulfato sódico y

413406

= 13 =



306 g de dextrina en
517,0 g de torta de prensa del colorante reactivo rojo de la
fórmula



(contenido sólido 75%, contenido de agua 25%), con lo que
se obtiene una masa pastosa.

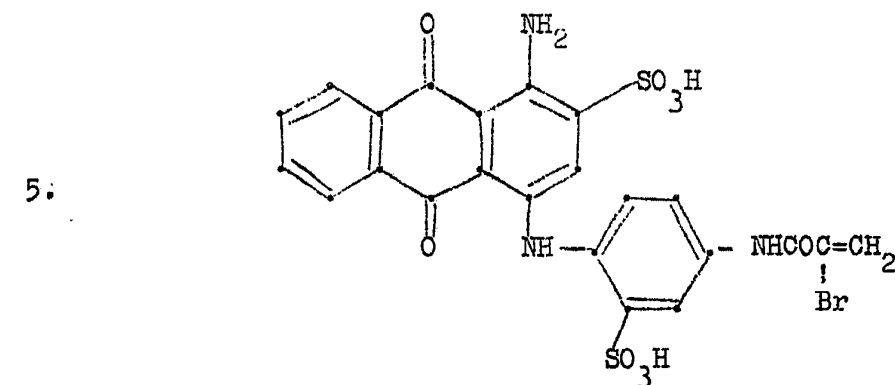
15. Mediante la granulación de la misma por un granula-
dor de cilindros perforados y secado se obtiene aproxima-
mente 1 kg de un granulado de colorante acuosoluble, de for-
ma estable y no pulverulento.

20. Si la masa plástica obtenida según el ejemplo 1 se
prensa por un disco agujereado, se obtiene un granulado de co-
lorante con propiedades similares.

Ejemplo 5

Como en el ejemplo 2 se prepara una mezcla de pol-
vo, que consta de:

25. 440,0 g de colorante azul molido y seco de la fór-
mula



7,5 g de sulfosuccinato dioctílico de sodio,
 17,5 g de polvo de almidón,
 235,0 g de sulfato sódico y
 300,0 g de dextrina.

15.

La mezcla de polvo se amasa con 85 a 90 g de agua.
 A continuación la masa se granula y se seca a temperatura ambiente, con lo cual se obtiene aproximadamente 1 kg de un granulado de colorante estable, exento de polvo.

20. Ejemplo 6

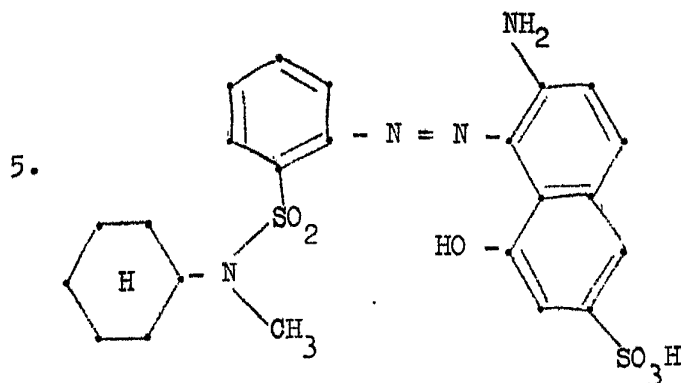
En una mezcla de polvo, que consta de
 14 g de sulfosuccinato dioctílico de sodio,
 20 g de bicarbonato sódico,
 132 g de sulfato sódico y
 362 g de dextrina

25.

se introduce 786 g de la torta de prensa de colorante rojo (40% de agua y 60% de materia sólida) de la fórmula

413406

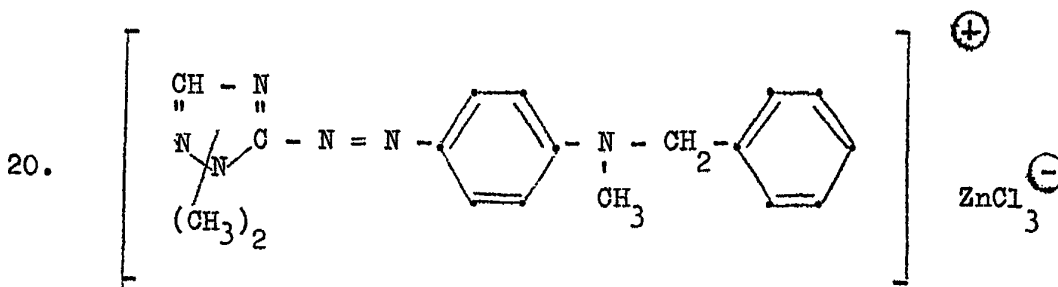
= 15 =



10. y se elabora como en el ejemplo 1. El granulado de colorante obtenido (aproximadamente 1 kg) está exento de polvo, no mancha y se disuelve bien en agua caliente, acidulada.

Ejemplo 7

15. 507 g de torta de prensa de colorante (contenido de materia sólida 80% y de agua 20%) del colorante rojo de la fórmula



25. se amasan con la mezcla de polvo siguiente para formar una pasta:

3 g de cloruro de laurilpiridinio,
 18 g de bicarbonato sódico,
 378 g de sulfato sódico y
 196 g de dextrina.



La granulación se efectúa según el ejemplo 1.

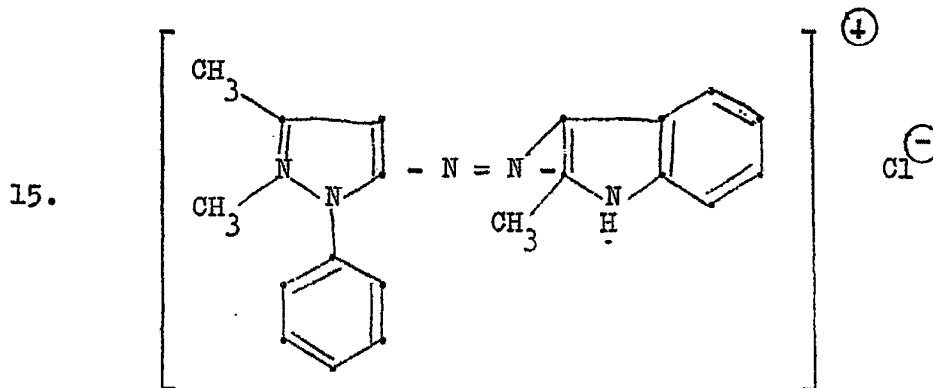
Se obtiene aproximadamente 1 kg de un granulado de colorante no pulverulento, bien soluble sólido al roce.

Asimismo es posible una granulación como en el ejemplo

5. 2. Para ello la mezcla de polvo seca (incluyendo el colorante) se amasa con aproximadamente 120 g de agua para constituir una pasta homogénea, apta para granulación y se elabora como se ha descrito en el ejemplo 2.

Ejemplo 8

10. Mediante mezcla con los componentes siguientes se prepara una mezcla de polvo: 325 g de polvo de colorante molido seco, de la fórmula



20. 1 g de cloruro de laurilpiridinio.
224 g de sulfato sódico,
450 g de dextrina.

Esta mezcla de polvo se rocía con 180 g de agua en un tambor de granulación o un plato de granulación bajo giro constante, con lo que se origina un granulado de colorante no pul-

25. verulento, apto para el esparcimiento, que se seca durante unas 2 horas en corriente de aire caliente o fría. El granulado en forma de bolas con diámetros unitarios ventajosos de 0,5 a 3 mm corresponde colorísticamente y en la forma de aplicación al polvo de colorante correspondiente.

413406

= 17 =



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 5136/72 del

5. 7.4.72.
10. 1.- Procedimiento para la preparación de granulados de colorante, estables y no pulverulentos, con una granulometría de preferencia inferior a 1 mm, caracterizado porque se constituye una masa homogénea de un colorante acuosoluble, con eventual dispersión previa del mismo, seco o húmedo con, calculado sobre el peso total del granulado, 0,1 a 20% de un dispersante o bien humectante, 5 a 50% de un ligante y eventualmente con los otros aditivos, se transforma en un granulado de colorante en forma estable y se seca.
15. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1. caracterizado porque como colorantes se seleccionan los colorantes aniónicos o catiónicos, acuosolubles.
20. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por seleccionarse como aditivos, materias de carga, en especial sales inorgánicas, urea o azúcar; agentes retentores de la humedad, en especial glicerina; materias explosivas, en especial una composición de bicarbonato sódico/ácido tartárico o bicarbonato amónico; espesantes, en especial carboximetilcelulosa o polivinilpirrolidona y secantes, de preferencia a base de dióxido de silicio.
25. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de dispersantes o bien humectantes son preferidos los anionactivos y en especial sulfonatos, particularmente seleccionados entre los alquilsulfonatos, en

MM



especial sulfosuccinonitrodioctílico de sodio; sulfonatos alquí-
lárlicos, en especial bencensulfonatododecílico o productos
de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído, co-
mo metandisulfonatodinaftílico; sulfatos alquílicos, en espe-
5. cial sulfato laurílico de sodio o sulfonato lignínico.

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizado porque en calidad de ligante, se prefiere dex-
trina, almidón de maíz, almidón de patata, gelatina, sulfonato
lignínico o derivados de celulosa.

10. 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizado porque en una forma preferida del mismo, se com-
binan, calculados sobre el peso total del granulado,
10 a 90% en peso de por lo menos un colorante acuoso soluble,
con 0,3 a 15% en peso de un dispersante o bien humectante,
con 5 a 45% en peso de un ligante,
15. con 4,7 a 50% de unamateria de carga y
con 0 a 5% en peso de otros aditivos,
se granula la composición formada y se seca.

20. 7.- Procedimiento para la preparación de granulados
de colorante.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a má-
quina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 de Abril de 1973

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

mpe.