

439,107



1975

Int. Cl. C09B

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARADOS SOLIDOS SOLUBLES EN AGUA FRIA, DE COLORANTES O ACLARADORES OPTICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

439,107

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a preparados sólidos, solubles en agua fría, de colorantes y aclaradores ópticos, al procedimiento para prepararlos y al empleo de ellos.

- Sabido es que muchos colorantes se disuelven mal en el agua y se dejan humectar mal, además de formar grumos cuando se les añade agua, lo que hace que la preparación de baños tintóreos no sólo sea difícil, sino con frecuencia muy entretendida. Por otra parte, muchos colorantes complejos de metal tienen una solubilidad demasiado escasa para
5. que se pueda preparar una solución generatriz concentrada.
 - 10.



Para obviar este problema, se tratan los colorantes con dispersantes y humectantes.

5. Con el fin de mejorar la solubilidad en agua fría de los colorantes se ha propuesto en la DOS 1.619.375, por ejemplo, dar a los colorantes básicos una forma de granulado pasando por una fusión de urea. Sin embargo, en estos colorantes pueden surgir descomposiciones del colorante ocasionadas por la alta temperatura de la fusión; por otro lado, arrastran estos granulados un olor amoniacal desagradable, procedente del conocido desprendimiento de amoníaco que se produce de la fusión de urea.

10. Otro inconveniente del uso de urea radica en una limitada solubilidad de los colorantes en la fusión. A causa de ello no puede alcanzarse en muchos casos la alta concentración del colorante necesaria para los fines prácticos.

15. Se sabe que las sustancias polares aprotónicas, tanto líquidas como sólidas, tienen muy buena solubilidad para diversos compuestos orgánicos e inorgánicos. Ahora se ha descubierto que pueden obtenerse productos muy concentrados de fusión de colorantes y de aclaradores ópticos con solubilidad en agua fría considerablemente aumentada si se disuelven primeramente a temperaturas altas en una sustancia polar aprotónica, por ejemplo, colorantes o aclaradores ópticos y se trata con una sustancia dotada de grupos donadores de protones y capaz de formar con el compuesto aprotónico-polar puentes de hidrógeno la solución obtenida, de modo que se constituya un aducto sólido que contenga el colorante o el aclarador óptico.

20. Las sustancias capaces de formar puentes de hi-



drógeno contienen en la molécula agrupaciones capacitadas para formar puentes de hidrógeno. Tales agrupaciones contienen, naturalmente, átomos de hidrógeno, que al mismo tiempo pueden hallarse en acción recíproca con dos átomos. Ejemplos de tales agrupaciones son el grupo NH_2 , el grupo $-\text{NH}$, el grupo OH , el grupo $-\text{COOH}$, el grupo SO_3H , el grupo carbonamídico y el grupo sulfonamídico, como el grupo SO_2NHR , donde R puede ser hidrógeno u otro substituyente. Dichas agrupaciones pueden hallarse una o varias veces en la molécula.

10. En el caso de estas sustancias se trata, por ejemplo, de amidas de ácido, como la urea, la tiourea, la benzamida y la amida de ácido nicotónico; de ácidos, como el ácido maleico y el benzoico; y de aminas, como la etilendiamina. También es posible emplear mezclas de tales sustancias.

15. Los compuestos polares aprotónicos capacitados para la formación de aductos contienen en particular elementos electronegativos, como, por ejemplo, flúor, cloro, oxígeno, azufre y nitrógeno, a los cuales está unido el hidrógeno de la sustancia donadora de protones, con lo que el átomo de hidrógeno se convierte en el extremo positivo de un dipolo y el elemento electronegativo en el extremo negativo.

Los compuestos aprotónicos polares que presentan estas propiedades pueden ser líquidos o, en particular, sólidos.

25. Entran en cuenta, por ejemplo:

- a) derivados de ácido fosfórico y de ácido tiosfosfórico, como, por ejemplo, la triamida de ácido hexametilfosfórico, el fosfato de trimetilo, el metanfosfonato de dimetilo, la triamida de ácido



- monomorfolino-tetrametilfosfórico, la triamida de ácido dietiltetrametilfosfórico, el fosfinóxido de trimetilo y el fosfinóxido de decildimetilo;
5. b) derivados de urea y de tiourea, como la tetrametil-urea, la N,N-dimetilamida de ácido morfolinocarboxílico-(4) y el dimorfolinocarbonilo;
- c) pirrolidonas y tiopirrolidonas, como la N-metilpirrolidona;
- d) acilamidas y arilamidas, como la dimetilacetamida,
10. la dimetilamida de ácido nicotínico y la dimetilbencilamida;
- e) aminóxidos;
- f) sulfóxidos, como el sulfóxido de dimetilo;
- g) sulfonas, como la dimetilsulfona;
- h) fosfinas;
15. i) amidas de ácido dicarboxílico, como la amida de ácido N,N,N',N'-tetraalquildicarboxílico; por ejemplo, la amida de ácido N,N,N',N'-tetrametilfumárico, la amida de ácido N,N,N',N'-tetrametilsuccínico, la amida de ácido N,N,N',N'-tetrametil-tereftálico, la amida de ácido N,N,N',N'-tetrametilftálico y la amida de ácido N,N,N',N'-tetrametilisoftálico, así como la amida de ácido ditiocarboxílico;
- 20.
25. k) oxamidas y derivados de tiooxamida, hidantoína y derivados de imidazolidona, así como derivados de purina.

También es posible emplear mezclas de tales compuestos.



A los aductos pueden añadirse otros suplementos. Estos sirven sobre todo para mejorar las propiedades de tales preparados. Así, por ejemplo, pueden añadirse otros agentes de encabezamiento que sirvan para ajustar la densidad del colorante o del aclarador óptico, agentes dispersantes, tanto de naturaleza aniónica como no iónica o catiónica, que sirvan para la estabilidad de la dispersión y agentes higroscópicos que reduzcan la higroscopicidad.

10. Todos estos suplementos pueden hallarse en cantidades de 1 a 10 % en peso.

Los colorantes que de este modo pueden ser convertidos a una forma mejor, soluble en agua fría, son, por ejemplo, colorantes ácidos, colorantes reactivos, colorantes complejos de metal 1:1 y 1:2 y colorantes básicos.

15. Los aclaradores ópticos aniónicos y catiónicos abarcados aquí pueden pertenecer a las clases más diversas de compuestos, como, por ejemplo, a los ácidos 4,4'-bis-(triacinilamino)-estilben-2,2'-disulfónicos, a los ácidos 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-il)-estilben-2,2'-disulfónicos, a las 1,3-difenilpirazolinás; a los diestiril-4,4'-bifenilos y a los diestiril-1,4-bencenos, a los derivados de benzofurano con radicales prolongadores de la conjugación en la posición 2, a los derivados de mono y bis-benzoxazol, a los derivados de mono y bis-bencimidazol, a los estilbenos con sustituyentes heterocíclicos en posición 4 ó 4,4' (de preferencia, estilbenil-naftotriazoles), a las monometincianinas, a las naftalimidás (de preferencia con sustitución etérea en posición 4 ó 4,5), a los 4-estiril-4'-[2-aril-1,2,3-triazol-4-il-etenil]-bifenilos y asimismo a los compuestos con grupos

20.

25.



de 1,2,4-oxiazol.

- La preparación de esta forma soluble en agua fría puede efectuarse según diversas posibilidades. Por ejemplo, se disuelve el colorante o aclarador óptico sólido (eventualmente también en forma de una torta acuosa de prensa o en forma de una solución acuosa) en la substancia capacitada para la formación de puentes de hidrógeno o en la substancia polar aprotónica, solución que puede realizarse también pasando por una fusión, y se añade luego la substancia polar, en el caso de que el colorante haya sido disuelto en la substancia capacitada para la formación de puentes de hidrógeno, o bien se añade esta substancia, en el caso de que el colorante haya sido disuelto en la substancia aprotónica polar. Si se utiliza la torta acuosa de prensa o la solución acuosa, hay que excluir el agua a continuación.
- 5.
- 10.
- 15.

- Cuando se procede pasando por una fusión, la temperatura de fusión depende mucho del punto de ebullición del compuesto polar y del punto de fusión del aducto resultante y oscila más o menos en el intervalo de 100 a 200° C. Esta fusión puede hacerse solidificar a continuación por métodos conocidos; por ejemplo, mediante pulverización o escamamiento. Pero también es posible dejar que la fusión se solidifique y a continuación convertirla en granulados.
- 20.

- Además, las fusiones pueden, por ejemplo, ser vertidas en moldes y desmenuzadas después del enfriamiento, en cuyo caso los moldes pueden tener dimensiones tales que los cuerpos moldeados, como tabletas o bolas, presenten un peso determinado y en consecuencia sean aptos para dosificar determinadas cantidades de colorante. En la desmenuzación de
- 25.



las fusiones es conveniente, por ejemplo, formar escamas, ya que éstas, por su gran superficie, se disuelven con mucha facilidad y rapidez.

5. Pero también es posible disolver el colorante o el aclarador óptico en un aducto (por ejemplo, en un aducto 1:1 a base de la substancia polar aprotónica y el compuesto donador de protones), en la fusión, por ejemplo.

En todos los casos se forman aductos que contienen el colorante o el aclarador óptico finamente dividido.

10. Según el invento se trata pues de preparados en los que un colorante o un aclarador óptico está contenido en división fina en un aducto y en que los aductos se componen de una substancia polar aprotónica y un compuesto provisto de grupos donadores de protones y capacitado para la formación de puentes de hidrógeno.

15. Los aductos hacen posible que los colorantes o aclaradores ópticos utilizados presenten solubilidad en agua, y especialmente solubilidad en agua fría, mucho mejor. Por ejemplo, 13 g del colorante distribuido en el aducto se disuelven en 1 litro de agua a 20° C, mientras que empleando el colorante o el aclarador óptico brutos sólo se disuelven en 1 litro de agua a 20° C 2 g de aquél, lo que significa que la solubilidad en agua fría está aumentada en 6 a 7 veces aproximadamente. Además, presentan la propiedad de estar muy concentrados en colorante o aclarador óptico, ya que éste se halla en el aducto en cantidades de un 30 a 60 % en peso, y particularmente de 40 a 50 % en peso, y de poderse preparar en forma exenta de polvillo.

Los aductos de este invento se usan sobre todo para



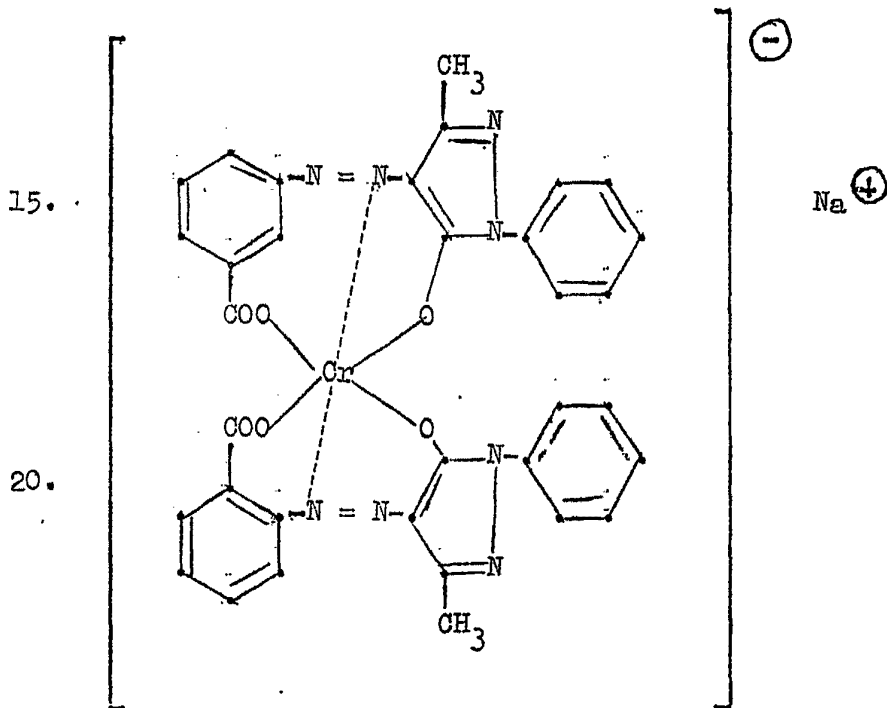
la preparación de baños tintóreos acuosos, baños de aclarador óptico acuosos o pastas de estampar, que luego pueden utilizarse para teñir y estampar, y respectivamente aclarar ópticamente, los materiales más diversos.

5. Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento, sin limitarlo a ellos.

Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

10. Se calientan a 130° durante 20 a 30 minutos 20 g del colorante de la fórmula



25. con 17 g de urea y 10 g de triamida de ácido hexametilfosfórico. La fusión fluída resultante se vierte sobre una placa de aluminio. La masa se solidifica inmediatamente y al cabo de algún tiempo se la desmenuza, con lo que se obtiene



un aducto de urea y triamida de ácido hexametilfosfórico que contiene 42,5 % en peso de colorante y que se disuelve muy bien en agua fría.

5. 6 g de este aducto se disuelven o dispersan en 200 cc de agua desmineralizada, a 20°, por agitación durante 2 minutos. Se filtra la solución o dispersión por un papel de filtro Schleicher-Schuell 1450 CV (de 7 cm de diámetro), con lo que queda en éste un residuo. La solución o dispersión filtrada se deja reposar por una noche, a 20° y se vuelve a filtrar con un papel de filtro igual. Ya no queda residuo en el papel.

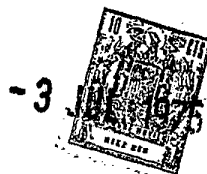
15. Si en lugar del aducto se disuelve la cantidad equivalente (2,55 g) del colorante de partida solo, a la que se trata, con 200 cc de agua desmineralizada y luego se filtra, quedan en el papel de filtro 2,2 g de residuo, de lo que se deduce que por la distribución del colorante en el aducto se mejora considerablemente la solubilidad del colorante.

Ejemplo 2

20. A 120°, se disuelven en 25,5 cc de dimetilacetamida 39 g del colorante del Ejemplo 1 y 37,8 g de urea. Tan pronto como está formada una fusión fluida y homogénea, se vierte ésta a 110° en una placa de aluminio fría. Luego se desmenuza la masa solidificada. El aducto contiene 38,7 % en peso de colorante y presenta muy buena solubilidad en agua fría y humectabilidad en agua.

Ejemplo 3

A la temperatura de fusión, se disuelven 40 g del colorante del Ejemplo 1 y 40 g de urea en una mezcla



de 19,5 g de triamida de ácido hexametilfosfórico y 6,5 g de metanfosfonato de dimetilo. Después de añadir 4 g de óxido de polietileno (Carbowax 4000), se deja la fusión a 130° por 30 minutos más. La fusión, fluida, se solidifica inmediatamente al verterla en una placa de aluminio. El aducto desmenuzado contiene 36,4 % en peso de colorante y presenta excelente capacidad de disolución en agua fría.

Ejemplo 4

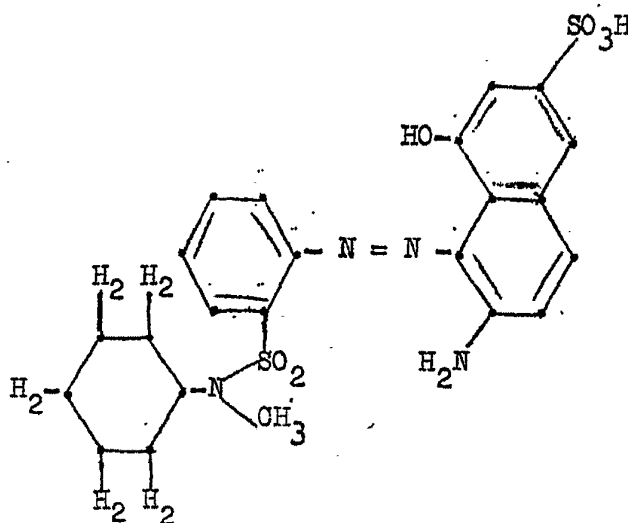
10. A 110°, se disuelven o suspenden en 12 cc de agua 12 g del colorante del Ejemplo 1, 7 cc de triamida de ácido hexametilfosfórico, 8,5 g de urea y 0,85 g de Carbowax 4000. Después de 20 minutos de agitación, se excluye el agua en vacío. La masa que queda se solidifica inmediatamente con el enfriamiento. El aducto pulverizado, que contiene 42,3 % en peso de colorante, presenta, en comparación con el colorante inicial, excelente solubilidad en agua fría.

Ejemplo 5

Se calientan a 140° durante unos 10 minutos 10 g del colorante de la fórmula

20.

25.





- junto con 2 g de triamida de ácido hexametilfosfórico y 12 g de amida de ácido nicotínico. Se deja reposar la solución fluida hasta que está solidificada y a continuación se desmenuza el producto duro. Se obtiene un adulto que contiene 41,7 % en peso de colorante y que presenta muy buena solubilidad en agua fría.
- 5.

Ejemplo 6

- A 175°, se disuelven 10,3 g del colorante del Ejemplo 5 en 7,2 g de triamida de ácido hexametilfosfórico. Luego se enfría hasta 130° la solución concentrada de colorante y se la trata despacio con 7,4 g de urea. La fusión, fluida, se solidifica inmediatamente con el enfriamiento. El aducto, que contiene 41,4 % en peso de colorante, presenta muy buena solubilidad en agua fría.
- 10.

Ejemplo 7

- Se tratan con 80 cc de agua 40 g del colorante del Ejemplo 5, 22 g de triamida de ácido hexametilfosfórico y 28 g de tiourea y se hierve en reflujo durante 20 minutos. A continuación se excluye el agua en vacío y a temperatura entre 80 y 105°. La masa que queda se solidifica inmediatamente con el enfriamiento. El aducto pulverizado, que contiene 44,4% en peso de colorante, presenta excelente humectabilidad en agua y muy buena solubilidad en agua fría.
- 15.
- 20.

Ejemplo 8

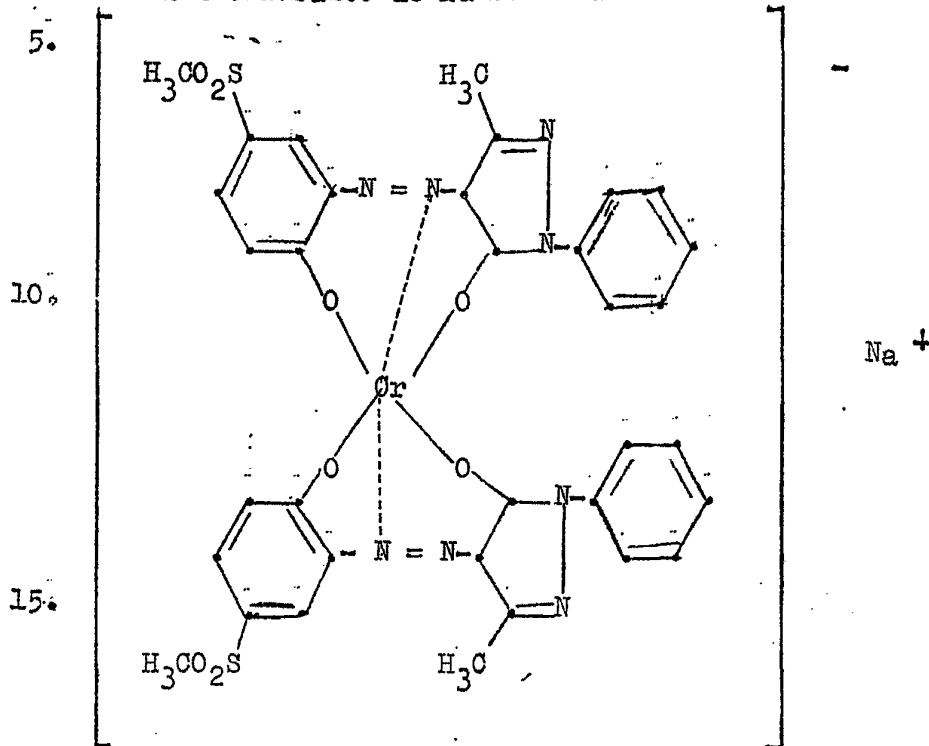
- Si en lugar del colorante seco del Ejemplo 5 se emplean 5,80 g de la torta de prensa acuosa, fácilmente asequible técnicamente, del colorante (contenido de materia seca: alrededor del 50 %) y se procede en lo demás tal como se ha indicado en el Ejemplo 7, pero sin agua, se obtiene un
- 25.



aducto igualmente bueno y de propiedades igualmente buenas.

Ejemplo 9

Se calientan a 140° durante unos 20 minutos 4,5 g del colorante de la fórmula



20. con 2,7 g de urea y 2,4 g de triamida de ácido hexametilfosfórico. Luego se vierte la fusión fluida en una placa de aluminio, con lo cual la masa se solidifica inmediatamente. El aducto resultante contiene 46,9 % en peso de colorante y los granulados de fragmentación tienen excelente poder de disolución en agua, comparado con el poder de disolución del colorante puro.

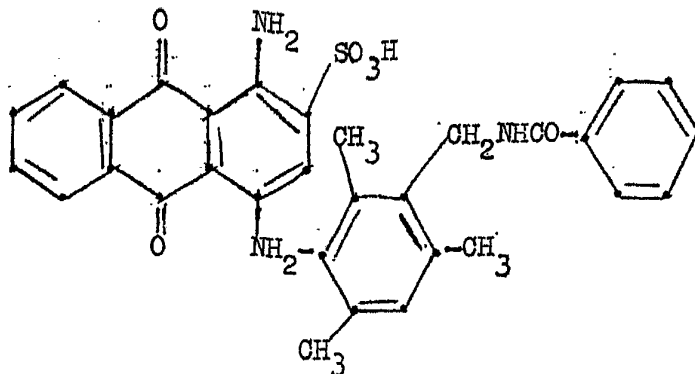
25.

Ejemplo 10

Se funden a 140° 4 g del colorante de la fórmula



5.



10.

en 4 g de dimorfolinocarbonilo y 4,8 g de urea. La fusión solidificada, que contiene 31,3 % en peso de colorante, da un producto que se disuelve o dispersa en agua con rapidez.

15.

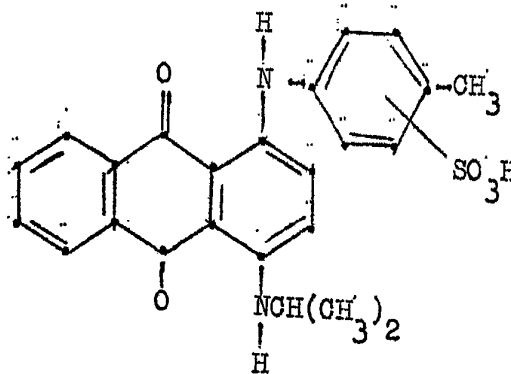
Si en lugar de dimorfolinourea se emplea triemida de ácido hexametilfosfórico y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene un aducto con propiedades igualmente buenas.

Ejemplo 11

20.

Se funden a 140° 5 g del colorante de la fórmula

1a



25.



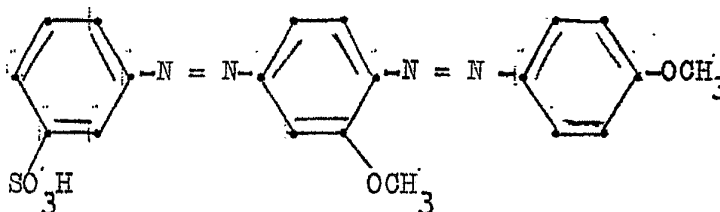
junto con 2 g de dimorfolinocarbonilo y 10,25 g de urea. La masa enfriada, que contiene 30 % en peso de colorante, da un aducto rápidamente soluble o dispersable, en agua, cuya solubilidad es cinco veces mayor que la del colorante solo.

5.

Ejemplo 12

Se tratan con 6 g de triamida de ácido hexametilfosfórico, 8,3 g de tiourea, 0,7 g de hexametáfosfato sódico y 15 cc de agua 33 g de torta acuosa de prensa del colorante de la fórmula

10.



15.

A continuación se calienta la solución a 110° durante unos 20 minutos y se excluye el agua en vacío. El polvo seco (35 g), que contiene 57,1 % en peso de colorante, muestra, en la comparación con el colorante no tratado, muy buena humectabilidad en agua y muy buena solubilidad en agua fría.

20.

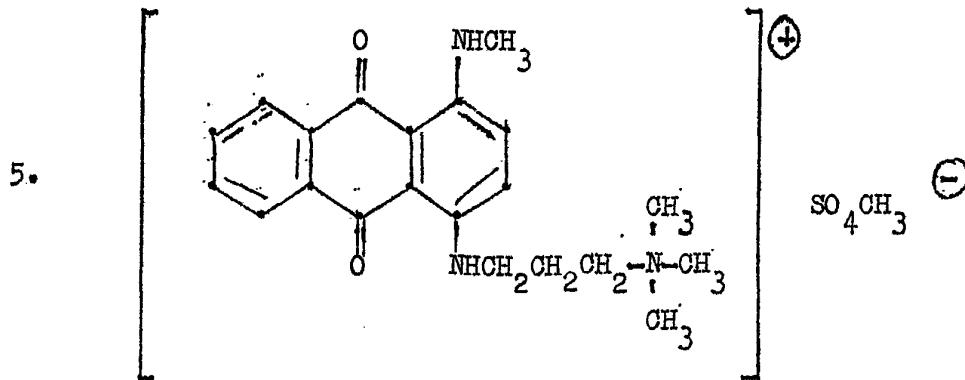
Ejemplo 13

Si en el ejemplo 12 se reemplaza la triamida de ácido hexametilfosfórico por iguales cantidades de N-metilpirolidona y se excluye el agua a 95°, se obtiene un producto igualmente bueno.

25.

Ejemplo 14

Se funden a 110° 15 g del colorante de la fórmula

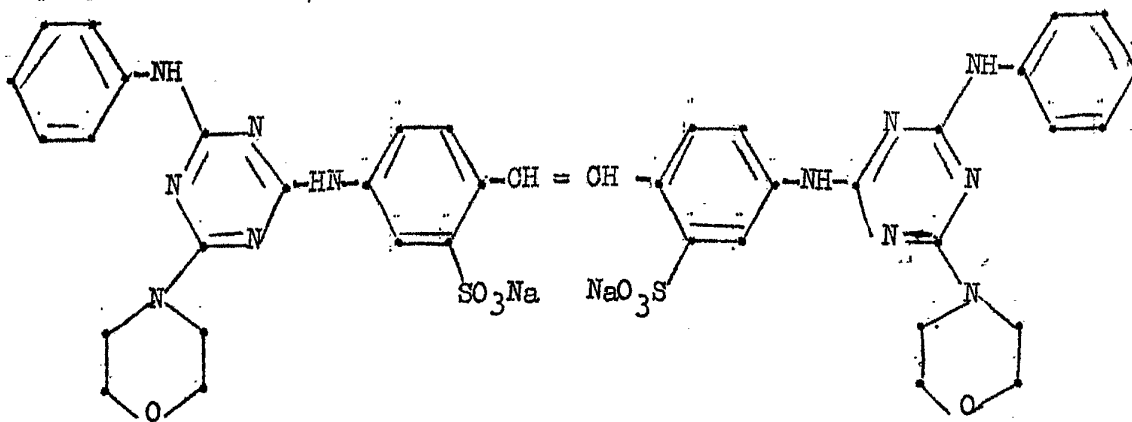


10. en un aducto 1:1 a base de triamida de ácido hexametilfosfórico y tiourea. La fusión flúida se solidifica rápidamente al ser vertida en una placa de aluminio. El aducto desmenuzado, que contiene 37 % en peso de colorante, presenta muy buena solubilidad en agua fría y humectabilidad en agua.

15. Ejemplo 15

A unos 110°, se disuelven en 120 cc de dimetilacetamida 120 g de iourea. Se vierte la solución, para que se solidifique, en una placa de aluminio. Luego se calientan a 130° 30 g de este aducto con 20 g del aclarador óptico de la fórmula

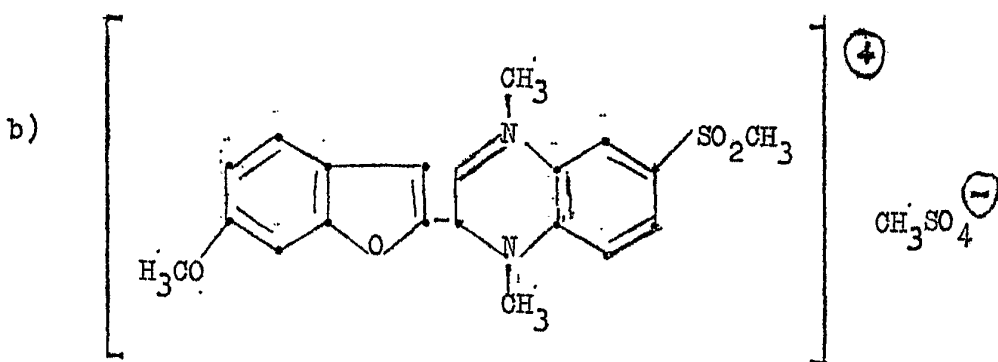
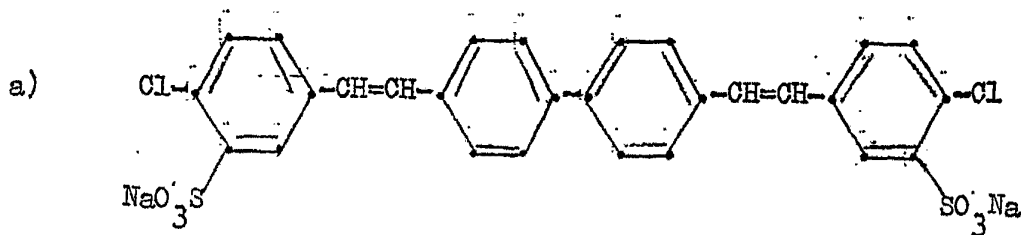
20.





La suspensión flúida y homogénea del aclarador óptico en el aducto se solidifica rápidamente después del enfriamiento. Se obtiene un aducto que contiene 40 % en peso de aclarador óptico y que presenta mucho mejor dispersabilidad en agua que el producto inicial.

Si se procede tal como se ha indicado en este ejemplo, pero se reemplazan los 20 g del aclarador óptico por iguales cantidades de los aclaradores ópticos reseñados a continuación, se obtienen igualmente aductos con mejor dispersabilidad en agua, comparados con los aclaradores ópticos de partida.



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 patente suiza nº 9194/74 del 4 de Julio de 1974.

5. 1. Procedimiento para la obtención de preparados sólidos, solubles en agua fría, de colorantes o aclaradores ópticos, caracterizado porque se disuelve el colorante o el aclarador óptico con una combinación de una substancia capacitada para la formación de puentes de hidrógeno y una substancia polar aprotónica o en primer lugar en uno de ambos componentes, no importa en que sucesión, añadiendo luego el otro componente, haciendo reaccionar la combinación formada de la substancia polar aprotónica y de la substancia capacitada para formar puentes de hidrógeno, en forma tal que de la reacción de los últimos componentes resulta un aducto, en cuya masa se encuentra contenido bajo división fina el colorante o aclarador óptico inicialmente participante en el proceso; en cuya realización se encuentra el colorante o aclarador óptico que participa en la combinación en proporciones del 30 al 60% en peso, preferentemente entre el 40 y el 50% respecto a la composición final del aducto, que se incorpora bajo el estado físico de polvo, solución acuosa o torta de prensa al principio, y porque se trata con uno de los componentes formadores del aducto o de la combinación o eventualmente otros aditivos hasta su disolución en él antes de la etapa reaccional formadora del citado aducto, pasando la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- la composición eventualmente por una fase final de fusión a una temperatura dependiente del punto de ebullición del compuesto polar y del punto de fusión del aducto que oscila en un intervalo de 100° a 200°C, enfriándose luego la masa y desmenuzándola eventualmente.
5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización como sustancias capacitadas para la formación de puentes de hidrógeno componentes del aducto se seleccionan, sustancias que contienen en la molécula un grupo $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ o $-SO_2NH_2$, y se prefieren, urea, tiourea o amida de ácido nicotínico.
10. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización, como compuestos polares aprotónicos componentes del aducto se seleccionan, derivados de ácido fosfórico o tiofosfórico, derivados de urea o tiourea, pirrolidonas y tiopirrolidonas y acilamida o arilamidas, preferentemente triamida de ácido hexametilfosfórico, dimorfolinocarbonilo, N-metilpirrolidona o dimetilacetamida.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en su realización en calidad de colorantes se prefieren colorantes ácidos, colorantes reactivos, colorantes complejos de metal 1:1 o 1:2 o colorantes básicos; y en calidad de aclaradores ópticos, aclaradores ópticos aniónicos o catiónicos, como los derivados de estilbena, los derivados de pirazolina, los derivados de benzofurano, los derivados de benzoxazol, los derivados de bencimidazol, las monometincianinas, los derivados de
- 20.
- 25.

naftilimida y compuestos con grupos de 1,2,4-oxdiazol.

5. Procedimiento para la obtención de preparados sólidos solubles en agua frías, de colorantes y aclaradores ópticos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de Julio de 1975

JAIMÉ ISERN,

P. P.



Firmado, M.^a LUISA ISERN CUYAS

