

Int. Cl.: C09B, D06L

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 740 - Sp

CO CEDA

Memoria Descriptiva

11 NOV. 1976

sobre:

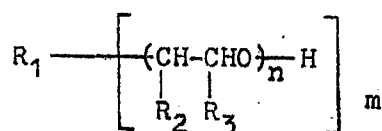
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FORMULACIONES DE
COLORANTES FINAMENTE DISPERSOS

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La eficacia de un colorante, especialmente
también la de un blanqueador, que se han de emplear en for-
ma de una dispersión, depende entre otras cosas muy esen-
cialmente del tamaño de partícula de la sustancia activa.
5 Por esta razón se someten los colorantes de dispersión, los

pigmentos, los colorantes de tina y los blanqueadores de dispersión a procesos de molturación costosos y lentos para llevarlos a la distribución deseada fina, que, por ejemplo, es necesaria para una dispersión en agua.

5 El objeto de la presente invención es un procedimiento en el que se puede prescindir de los procesos de molturación sin influenciar por ello desventajosamente la distribución fina. El procedimiento se caracteriza porque el colorante, de difícil solubilidad en agua, especialmente
10 los blanqueadores, se disuelven a temperaturas entre 80 y 200°C en tales agentes tensioactivos no ionógenos que a estas temperaturas son líquidos, pero que a temperatura ambiente son sólidos y que corresponden a la fórmula general



15 donde R_2 y R_3 significan hidrógeno o uno de los restos R_2 y R_3 significa hidrógeno y el otro significa metilo, n representa un número de 20 a 200, m representa un número de 1 ó
2 y R_1 significa un resto alcoxi o alquilamino mono- o divalente, saturado o insaturado, con 8 a 22 átomos de carbono,
20 un resto alquilcarbonilamino monovalente, saturado o insaturado, con 8 a 22 átomos de carbono, un resto alquilsulfonilamino con 10 a 18 átomos de carbono, un resto alquilcarboniloxi, saturado o insaturado, con 8 a 22 átomos de carbono, un resto alquilfenoxi con 8 a 18 átomos de carbono en la
25 parte alquilo o un resto fenil-etil-, di-(feniletil)- ó tri-(feniletil)-fenoxi, en el que el núcleo fenílico puede estar además sustituido por metilo ó cloro, y la fusión ob-

tenida de esta manera se enfría a continuación muy rápidamente.

5 El enfriamiento rápido se puede efectuar, por ejemplo, por pulverización de la fusión en un recinto enfriado o vertiéndola sobre bases enfriadas, por ejemplo, de metal o de otros materiales que tengan muy buena conductibilidad térmica. Mediante este enfriamiento rápido se obtiene un preparado colorante o blanqueador sólido en el que se ha
10 mantenido la distribución fina de la sustancia activa tal y como estaba presente en la fusión.

El procedimiento es especialmente adecuado para la obtención de formulaciones dispersas, en forma fina, de blanqueadores cuya solubilidad en agua se encuentra por debajo de 5 g por litro. Con estos, en especial, las 1,3-diarilpirazolinás, tal y como se describen, por ejemplo, en
15 la patente austriaca 260 924, en la patente francesa 1 453 061, en la patente alemana 1 080 963, en la patente británica 883 826 y en la patente suiza 415 535, los 3-aril-6-3-heteril-carboestirilos, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 1 087 375 y 1 103 531, las
20 3-aril-6-3-heteril-cumarinas, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes US 2 610 152, 2 791 564 y 3 123 617, en las patentes británicas 1 049 149 y 1 113 918, en las patentes francesas 1 358 820 y 1 487 745 y en las publicaciones alemanas DOS 1 670 969, 1 670 999, 1 806 996 y 2 037 854,
25 los blanqueadores ópticos que contienen un núcleo pireno, tal y como se describen, por ejemplo en la patente belga 625 678 y en la patente británica 1 141 454, los bis-benzoxazoliltiofenos, que se describen, por ejemplo, en las patentes
30 alemanas 1 166 197 y 1 226 583, los bis-benzimidazoliletile-

nos según las patentes alemanas 883 286 y 841 752, los bis-benzoxazolilestilbenos, tal y como se describen en las patentes US 3 260 715 y 3 322 680, los compuestos tales como 2-naftohidroxitienil-5-clorobenzoxazol, 1,4-benzoxazolil-naftalina, las naftalimidias, tales como 4-metoxi-N-metilnaftalimida ó 4-[4-metil-triazolil-(2)]-N-butil-naftalimida, los compuestos de diestirilo, tales como 4,4'-bis-(2,2-dicianodiestirilo)-benceno ó 4,4'-bis-(2,2-disulfonilestirilo)-difenilo, los derivados de triacinilaminoestilbeno, tales como 4,4'-bis-(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triacinil-6-amino)-estilben-2,2'-ácido disulfónico ó 4,4'-bis-(2-anilino-4-metilamino-1,3,5-triacinilamino)-estilben-2,2'-ácido disulfónico ó los triazolilestilbenos tal como bis-[4-fenil-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-ácido disulfónico.

Los agentes tensioactivos no ionogenos, empleados con preferencia, son aquellos productos de etoxilación de la fórmula anterior cuyo punto de fusión se encuentra por encima de los 40°C y para los cuales R₂ y R₃ significan hidrógeno y n representa un número entre 40 y 120.

Agentes tensioactivos no ionógenos son, por ejemplo, los productos de reacción de alcohol dodecílico con 70 moles de óxido etilénico, alcohol oleílico con 50 moles de óxido etilénico, 1/2 producto de adición de fenol-estireno, con 100 moles de óxido etilénico, ácido estearínico con 40 moles de óxido etilénico, estearinamida con 50 moles de óxido etilénico, estearilamina con 80 moles de óxido etilénico, nonilfenol con 40 moles de óxido etilénico y mersolamida con 80 moles de óxido etilénico.

Para las formulaciones de la presente invención se pueden emplear combinaciones de distintos agentes

tensioactivos no ionógenos así como las combinaciones de distintos agentes activos de blanqueadores.

5 Para elevar el punto fusión y con ello lograr una mejor enfriamiento brusco al enfriar es especialmente ventajoso agregar un 25 a 60 % en peso de úrea o de productos de adición de úrea-poliéster, referido al contenido total de agentes tensioactivos no ionógenos, a los agentes tensioactivos no ionógenos antes de su enfriamiento.

10 El tamaño de los cristales de la sustancia activa que se puede lograr según este procedimiento en el agente tensioactivo se encuentra entre 0,1 y 10 μ . Para ello se ha de enfriar la fusión con suficiente rapidez.

15 Un enfriamiento rápido se logra especialmente mediante pulverización de la fusión en un gas frío. Aquí aumenta la velocidad de enfriamiento según disminuye el diámetro de las gotitas de fusión y la sustancia activa cristalizará cada vez mas finamente. Por otra parte, no se debe pulverizar demasiado fino, ya que entonces el producto pulverulento solidificado tiene malas propiedades de fluidez.

20 Ha demostrado ser especialmente ventajoso producir granulados con un diámetro medio de unos 100 x hasta 300 μ empleando toberas de presión (toberas de un solo material). Las presiones de pulverización se encuentran preferentemente, según el rendimiento, entre 3 y 30 bar. Como
25 gas de enfriamiento se empleó aire, teniendo el aire una temperatura a la entrada en el recinto de pulverización en la zona entre -30 y 0°C. Aquí se obtuvieron pesos a granel del granulado de unos 700 g/l.

30 Las sustancias activas empleadas en los preparados de la presente invención no necesitan ser molturados

antes de su empleo en el procedimiento de la presente invención.

5 Con las formulaciones de blanqueador y de colorante según la presente invención se obtienen en agua dispersiones estables que no sedimentan.

10 Las formulaciones de la presente invención contienen por lo general por 1 parte en peso del colorante o del blanqueador de difícil solubilidad unas 3 a 50, preferentemente 3 a 10 partes en peso de agente tensioactivo no ionógeno.

15 Si bien ya anteriormente (publicación alemana DAS 1 906 842) se han empleado productos de oxalquilación no ionógenos de compuestos alifáticos, aromáticos o aromáticos alquilados como agentes auxiliares en los baños de teñido para los colorantes de difícil solubilidad, los colorantes aquí empleados se habían de llevar siempre mediante costosos procesos de molturación a la distribución fina deseada. Resultó por lo tanto sorprendente que, al disolver los colorantes y los blanqueadores en las fusiones de estos compuestos con ulterior enfriamiento brusco de la fusión, sin molturación alguna se obtuviesen formulaciones de colorantes que, al ser 20 introducidos en las flotas de teñido acuosas, dieran una dispersión del colorante o del blanqueador suficientemente fina.

Ejemplo 1

25 Para la preparación de 100 kg de una formulación de granulado se funden y agitan entre sí 89 kg de un alquilpoliglicoléster con 50 moles de óxido etilénico (alquilo = C₁₂-C₂₀) y 11 kg de 3-fenil-7-(4-fenil-5-metil)-triazolil-2-cumarina a 140°C. Se forma un líquido claro, marrón-

amarillo.

La fusión así obtenida se enfría mediante aplicación sobre una base enfriada, por ejemplo, un cilindro enfriador, en un espesor de capa de < 1 mm y de esta manera se hace solidificar rápidamente.

Mediante un rascador se separa la fusión solidificada de la base, obteniéndose unos 99,9 kg de un granulado en forma de escamas, amarillo claro.

Al ser esparcido en agua de 20 - 50° suministra el granulado una dispersión de partículas finas de buena estabilidad, que es muy adecuada para blanquear fibras de poliéster.

Se dispersan 5 g del granulado en 1 litro de agua y a unos 40°C se foularda un tejido de poliéster con esta dispersión. Después se seca el material fibroso y a continuación se trata durante 30 segundos con aire calentado a 190°C.

Se logra un fuerte efecto blanqueador, si el material fibroso se trata en una flota acuosa que, referido al peso de las fibras, contiene un 0,5 % del granulado dispersado, durante 60 minutos a 98°C, se logra asimismo un buen efecto blanqueador sobre las fibras de poliéster.

En caso necesario se pueden agregar los agentes auxiliares de teñido, carriers o productos químicos blanqueadores, a las flotas.

Ejemplo 2

Un granulado fluido se puede obtener si primeramente se procede como descrito en el ejemplo 1, pero la fusión caliente se pulveriza en un recinto sub-enfriado. Se

forma un producto perlado que, por lo demás, tiene las mismas propiedades como el granulado en forma de escamas obtenido según el ejemplo 1.

Ejemplo 3

5

A la fusión descrita en el ejemplo 1 se le agregan a unos 100°C 0,05 % de agua. La solidificación de la fusión, o bien la preparación de los granulados se efectúa entonces, bien como descrito en el ejemplo 1, o bien como indicado en el ejemplo 2.

10

Los granulados obtenidos se comportan como los productos obtenidos según los ejemplos 1, ó bien 2, pero tienen sin embargo una mayor dispersabilidad en flótas hirviendo.

Ejemplo 4

15

100 g de 1,5-dihidroxi-4,8-bis-(4-clorobenzoilamino)-antraquinona se disuelven a 140 - 160°C en 10 kg de un producto de adición que se obtiene por adición de 100 moles de óxido etilénico a un producto de reacción de estireno-fenol, después se agregan 79 kg de un alquiltoliglicoléter con 50 moles de óxido etilénico (alquilo C₁₂-C₂₀) y 11 kg de 3-fenil-7-(4-fenil-5-metil)-2-cumarina y los productos se funden bajo agitación a 140°C. Se forma un líquido claro, azul, que a continuación se transforma como en los ejemplos 1 o 2, mediante rápido enfriamiento, en forma granulada. Al es-

20

25

parcir el granulado en agua de 20 - 50°C se obtiene una dispersión estable, de gránulos finos, de color gris-azulado, que es adecuado para blanquear fibras sintéticas.

Se emplean 0,1 - 1,5 % del granulado, referi-

do al peso conforme al ejemplo 1. Mediante el contenido en colorante de esta formulación se logran efectos de blanqueo mas altos con tonalidad tirando a rojo. En el mismo baño de tratamiento se pueden emplear los agentes auxiliares de teñido, carrier y productos químicos blanqueadores usuales.

Ejemplo 5

16 kg de 1-p-metilsulfonilfenil-3-p-clorofenil-pirazolina se funden y agitan a 160°C junto con 32 kg de un alquilpoliglicoléter (50 moles de óxido etilénico, alquilo = C₁₂-C₂₀) y 50 kg de un nonilfenol etoxilado (30 moles de óxido etilénico). La fusión clara, amarillenta, obtenida se hace solidificar a continuación como descrito en el ejemplo 1, ó se pulveriza como indicado en el ejemplo 2.

Mediante esparción de los granulados en agua de 40° se obtienen dispersiones de granulos finos de buena estabilidad que son adecuados para blanquear fibras de poli-amida, de poliacrilonitrilo y de acetato de celulosa.

Para blanquear las mencionadas fibras por el procedimiento de agotamiento se dispersan 0,5 % de los granulados (referido al peso de las fibras) en agua y los materiales fibrosos se tratan en estas flotas durante 45 minutos a 120°C.

Para su empleo según el procedimiento continuo se dispersan 10 g de los granulados en 1 litro de agua de 50°C, a las flotas se le agregan, en caso dado, agentes auxiliares y los materiales fibrosos se foulardan con ellas. A continuación se secan las fibras y el efecto de blanqueo se revela mediante vaporización o tratamiento con aire caliente en forma en si conocida.

Ejemplo 6

7 kg de bis- $\sqrt{5}$ -metil-benzoxazolil-(2) $\sqrt{7}$ etileno se disuelven a 120 - 150°C en 93 kg de una fusión compuesta de 53 kg de un alquilpoliglicoléter (con 50 moles de óxido etilénico, alquilo = C₁₂-C₂₀) y 40 kg de un nonilfenol (con 30 moles de óxido etilénico). La fusión se hace solidificar a continuación, bien como descrito en el ejemplo 1 ó como en el ejemplo 2, mediante rápido enfriamiento. Se forman unos 99,5 kg de granulados amarillentos.

Esparciendo los granulados en agua de 20 - 50°C se obtienen unas dispersiones finas, estables, que son adecuadas para blanquear fibras sintéticas, especialmente de poliéster, poliamidas y ésteres de celulosa.

Ejemplo 7

En 93 kg de una fusión, compuesta de 53 kg de un alquilpoliglicoléter con 50 moles de óxido etilénico (alquilo = C₁₂-C₂₀), 20 kg de polietilenglicol (con un peso molecular medio de 3.000) así como 20 kg de un nonilfenol con 30 moles de óxido etilénico, se disuelven a 120 - 150°C 7 kg de 3-(4-cloropirazolil)-7- $\sqrt{4}$ -fenil-5-metil-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -cumarina. Se forma un líquido claro, marrón amarillento, que mediante rápido enfriamiento, como descrito en el ejemplo 1 o en el ejemplo 2, se transforma en granulados ligeramente amarillos. Estos dan en agua de 20 a 50°C unas dispersiones estables, de gránulos finos, que son adecuadas para blanquear fibras sintéticas, especialmente fibras de poliéster según todos los procedimientos de teñido usuales.

Ejemplo 8

6 kg de 2-naftohidrotionil-5-clorobenzoxazol se mezclan con 44 kg de un alquilpoliglicoléter (con 50 moles de óxido etilénico, alquilo = $C_{12}-C_{20}$), 20 kg de polietilenglicol (con un peso molecular medio de 3.000) así como 30 kg de un nonilfenol con 30 moles de óxido etilénico y se funden juntos a $120 - 150^{\circ}C$. Se obtiene un líquido claro, marrón amarillento, que a continuación se enfría rápidamente como descrito en los ejemplos 1 y 2. Los granulados, que así se obtienen, se pueden transformar por esparción en agua de 20 a $50^{\circ}C$ en dispersiones estables, de granulos finos, que son adecuadas para blanquear fibras sintéticas, ante todo de poliéster, poliacrilo, poliamidas y ésteres de celulosa, según todos los procedimientos de teñido usuales.

Ejemplo 9

En 90 kg de una fusión, compuesta de 70 kg de un alquilpoliglicoléter (50 moles de óxido etilénico, alquilo = $C_{12} - C_{20}$), 10 kg de un nonilfenol (30 moles de óxido etilénico) y 10 kg de polietilenglicol (con un peso molecular medio de 3.000) se disuelven a $140^{\circ}C$ 10 kg de 1-etileno-3-fenil-7-dimetilaminocarboestirilo, bajo agitación. A continuación se enfría la solución rápidamente, como descrito en los ejemplos 1 y 2, formándose granulados amarillo-verdes. Estos se pueden dispersar en forma finamente granulada y estable por esparción en agua de 20 a $50^{\circ}C$. Las dispersiones son adecuadas para blanquear fibras sintéticas, especialmente aquellas de poliamidas y ésteres de celulosa.

Ejemplo 10

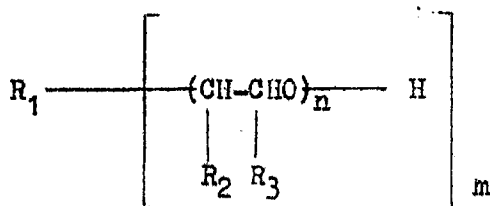
El procedimiento según el ejemplo 9 se repite bajo adición de 25 Kg. de área. La fusión se enfría rápidamente como descrito en el ejemplo 1, con lo que la masa fundida solidifica mucho más rápidamente. La ulterior elaboración se efectúa como en el ejemplo 1.

N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 43 481.9 de 11 de Septiembre de 1.974; acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FORMULACIONES DE COLORANTES FINAMENTE DISPERSOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de formulaciones de colorantes finamente dispersos, caracterizado porque el colorante de difícil solubilidad en agua se disuelve a temperaturas entre 80 y 200° C en aquellos agentes tensioactivos no ionógenos que a estas temperaturas son líquidos, pero que sin embargo son sólidos a temperatura ambiente, y que corresponden a la fórmula general



5 donde R₂ y R₃ significan hidrógeno o uno de los restos R₂ y R₃ significa hidrógeno y el otro significa metilo, n representa un número de 20 a 200, m representa un número de 1 ó 2 y R₁ significa un resto alcoxi o alquilamino mono ó divalente, saturado o insaturado, con 8 a 22 átomos de carbono, un
10 resto alquilcarbonilamino monovalente, saturado o insaturado, con 8 a 22 átomos de carbono, un resto alquilsulfonilamino con 10 a 18 átomos de carbono, un resto alquilcarboniloxi,
saturado o insaturado, con 8 a 22 átomos de carbono, un resto alquilfenoxi con 8 a 18 átomos de carbono en la parte alquilo
15 o un resto fenil-etil, di-(feniletíl)- ó tri-(feniletíl)-fenoxi, que en el núcleo fenílico puede estar además sustituido por metilo o cloro, y la fusión obtenida de esta manera se enfria a continuación muy rápidamente.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su enfriamiento más rápido la fusión se pulveriza en un recinto enfriado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean compuestos de la fórmula indicada en la reivindicación 1, donde R₂ y R₃ significan hidrógeno y su punto de fusión se encuentra por encima de los 40° C.
25

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

terizado porque se preparan formulaciones que por una parte en peso del colorante de difícil solubilidad contienen 3 a 50 partes en peso de agente tensioactivo no iónico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a los agentes tensioactivos no iónicos se agregan un 25 a 60 % en peso de urea o de producto de adición de urea-poliéter.

6.- Procedimiento para la obtención de formulaciones de colorantes finamente dispersos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 SET. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MUJER

En p. Firmado: L. Gaeta Fernández

