

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	10	AI
		31	442347		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			15 NOV. 1975		

Case 1-9645<sup>3E</sup>

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		14841/74	6 Noviembre 1974		Suiza.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREFABRICACION DE SOLUCIONES DE SALES DE ACIDOS CARBOXILICOS ALIFATICOS INFERIORES DE COLORANTES CATIONICOS"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Walter Lang Dr. Gert Hegar

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE SALES DE ACIDOS CARBOXILICOS ALIFATICOS INFERIORES DE COLORANTES CATIONICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparacion de soluciones de sales de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores de colorantes catiónicos, así como a las soluciones de sales colorantes catiónicas obtenidas por medio de este procedimiento

5.

Como se sabe, la manipulación y el empleo de colorantes catiónicos en forma de polvos adolecen de un desagradable desprendimiento de polvillo, que no sólo resulta molesto y antihigiénico para el personal que maneja estos polvos colorantes, sino que también

10.

conduce a un ensuciamiento constante de los locales, los puestos de trabajo y las instalaciones que exige que se tomen medidas apropiadas de protección. Por otra parte, suele ser difícil disolver en agua colorantes catiónicos en polvo, porque se humectan mal y muchas veces forman grumos. Esto dificulta la preparación de baños tintóreos. Existía pues la necesidad de eliminar tales inconvenientes.

5.

10. Con tal fin se habían hecho ya diversas propuestas. Así, se había recomendado poner en el comercio colorantes catiónicos en forma de soluciones acuosas u orgánicas, en especial concentradas.

15. Sin embargo, las exigencias que se plantean a las presentaciones comerciales líquidas en forma concentrada son numerosas. Así, deben ser fácilmente miscibles con el agua y, sobre todo, resistir sin descomponerse un almacenamiento más o menos largo, a menudo a temperaturas altas. Con frecuencia se exigen también soluciones fijas en una gama de pH muy estrecha. Los

20. disolventes que eventualmente se empleen no deben tener fácil volatilidad y deben ser lo menos tóxicos que sea posible.

25. La preparación de presentaciones líquidas de este tipo a base de colorantes catiónicos ha sido desde hace mucho tiempo objeto de buen número de inventos.

- Los colorantes catiónicos se presentan muchas veces en la síntesis en forma de sales de ácidos fuertes (en particular sulfatos, cloruros y metosulfatos). Como tales, casi siempre son difícilmente solubles en el agua o en los medios orgánicos. Para evitar este inconveniente se ha recomendado, por ejemplo, preparar primeramente a partir de sales de ácidos fuertes de colorantes catiónicos las respectivas bases libres de colorante y luego convertir éstas en sales de ácidos carboxílicos hidrosolubles (por ejemplo, de ácido acético). Estas sales carboxílicas (por ejemplo, los acetatos) se disuelven en un disolvente miscible con el agua en cualquier proporción (como alcoholes polivalentes y sus éteres o ésteres, poliéteres, amidas, lactonas, nitrilos, sulfóxido de dimetilo, tetrahydrofurano o dioxano), para obtener de un lado la forma líquida deseada y de otro lado la solubilidad deseada de los colorantes catiónicos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Pero existen colorantes catiónicos de los que no es posible preparar los acetatos de la manera dicha a partir de los cloruros respectivos, porque las bases colorantes no son estables.
- 20.

- Se ha intentado por consiguiente obtener sales de ácidos carboxílicos por cambio de aniones. Se ha descrito además la reacción de sales de ácidos inorgánicos con bicarbonato sódico, precipitación del bicar-
- 25.

bonato difícilmente soluble y descomposición de éste mediante ácidos carboxílicos.

5. Mientras que el cambio de iones es con mucho frecuencia antieconómico en escala técnica, el método por medio del bicarbonato falla la mayoría de las veces porque los bicarbonatos cristalizan con dificultad y por tanto no pueden ser segregados en la técnica en gran escala.

10. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que de manera muy sencilla es posible transformar los haluros (en particular los cloruros) de colorantes catiónicos en sales de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores si se los hace reaccionar en medio acuoso o anhidro con ácidos carboxílicos alifáticos inferiores y con un compuesto epoxídico de 12 átomos de carbono a lo sumo, a la temperatura del ambiente.

20. En calidad de colorantes entran en cuenta para el procedimiento de este invento predominantemente los cloruros, pero también los bromuros, de colorantes catiónicos como los que se presentan en la preparación, los cuales en su mayoría son difícilmente solubles en el agua y los disolventes y empleados en los métodos conocidos hasta ahora para la obtención de soluciones concentradas no resultan suficientemente solubles.

25. Por "difícilmente soluble" se entiende en este aspecto que la sal no es suficientemente soluble

para obtener de ella una solución concentrada deseada que baste para un preparado de colorante.

- Estas sales colorantes son conocidas y pueden prepararse por métodos conocidos. Se trata químicamente de colorantes que contienen un catión de color y, como anión incoloro, un átomo de halógeno, en particular un átomo de cloro; pertenecen a las clases químicas más diversas; por ejemplo, se trata de haluros (en particular cloruros) de colorantes azoicos (como los monoazoicos, disazoicos y poliazoicos), de colorantes antraquinónicos, de colorantes ftalocianínicos, de colorantes difenilmetánicos y triarilmetánicos, de colorantes metínicos, de colorantes polimetínicos y azometínicos, de colorantes tiazólicos, cetonimínicos, acridínicos, cianínicos, nitrosos, quinolínicos, bencimidazólicos, xanténicos, acínicos, oxacínicos y tiacínicos. Colorantes catiónicos preferidos son los que contienen un grupo amónico cuaternario externo.
- 5.
- 10.
- 15.
20.                   Acidos carboxílicos alifáticos inferiores apropiados para utilizar según este invento son preferentemente los de 1 a 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, el ácido acético y el ácido fórmico.
25.                   Estos ácidos carboxílicos pueden usarse en forma acuosa (por ejemplo, al 50 hasta 99,5 %) o anhídrida, con ventaja en exceso, particularmente de 100 a

2000 %, respecto a la sal colorante, para asegurar un desarrollo cuantitativo de la reacción.

Compuestos epoxídicos apropiados para utilizar en el procedimiento de este invento son los de 12 átomos de carbono a lo sumo, como, por ejemplo, la epíclorohidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano), el óxido de propileno, el óxido de etileno, el éter diglicídico de butandiol (producto de la reacción de 1,4-butandiol y 2 moles de epíclorohidrina), el 1,2-epoxibutano o el diepóxido de butadieno. El compuesto epoxídico se emplea también con ventaja en exceso. El exceso se halla aproximadamente entre 100 y 250 % de la cantidad teórica.

El procedimiento de este invento se realiza con preferencia de la manera siguiente: En primer lugar, se agita bien durante una hora aproximadamente, valiéndose de los dispositivos mezcladores usuales en la técnica, como agitadores o turbomezcladoras, el haluro del colorante catiónico, a la temperatura del ambiente, de preferencia en un exceso del ácido carboxílico alifático inferior y eventualmente con adición de agua. Luego se instila despacio el compuesto epoxídico, de preferencia en exceso. Al final se determina por titulación la cantidad de halógeno ionógeno libre. Durante ello, la temperatura puede subir ligeramente. A continuación puede eventualmente calentarse la mezcla reaccional hasta

100° C, con ventaja hasta 30 - 50° C y en particular hasta unos 40 a 45° C y mantenerse a esta temperatura durante unas 2 horas, El exceso de compuesto epoxídico puede eliminarse eventualmente por adición de ácido halohídrico (en particular, ácido clorhídrico). En muchos casos es ventajoso clarificar luego por filtración la solución obtenida, descargándola de los eventuales residuos inorgánicos que contenga. Para alcanzar la intensidad colorante deseada puede a continuación diluirse la solución con agua o con disolvente orgánico.

Por este procedimiento se obtiene una solución de la sal colorante catiónica de un ácido carboxílico alifático inferior. Esta solución puede emplearse directamente como preparado tintóreo sin más elaboración. Las soluciones catiónicas de colorante obtenidas según este invento tienen estabilidad en el almacenamiento y son concentradas, por cuanto contienen alrededor de 15 a 50 % de la sal de un ácido carboxílico alifático inferior del colorante catiónico, además de clorohidrina, ácido carboxílico alifático inferior, eventualmente agua y asimismo pequeñas cantidades de las materias de partida.

Concentrando las soluciones obtenidas se puede obtener cualquier concentración que se desee, pero también pastas y sales sólidas secas.

La ventaja principal del procedimiento de este invento radica de una parte en que de manera sencilla pueden convertirse los haluros de colorante de colorantes catiónicos en las sales de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, las cuales presentan solubilidad mucho mejor, y de otra parte en que se obtienen en el proceso de preparación soluciones de colorante concentradas que son utilizables directamente.

Otra ventaja de esta transformación consiste en que el curso de la reacción puede seguirse exactamente en el decrecimiento del halógeno ionógeno (determinable por simple titulación) y en que, por último, la cantidad del exceso de ácido incluido puede elegirse tal que el pH de la solución reaccional adquiera un valor determinado (por ejemplo, 4-5).

En virtud de ello se puede diluir después, al emplear la solución de colorante, ésta a la intensidad deseada, por simple adición de agua o de disolvente orgánico, evitando así en el trabajo el engorroso trato con ácido.

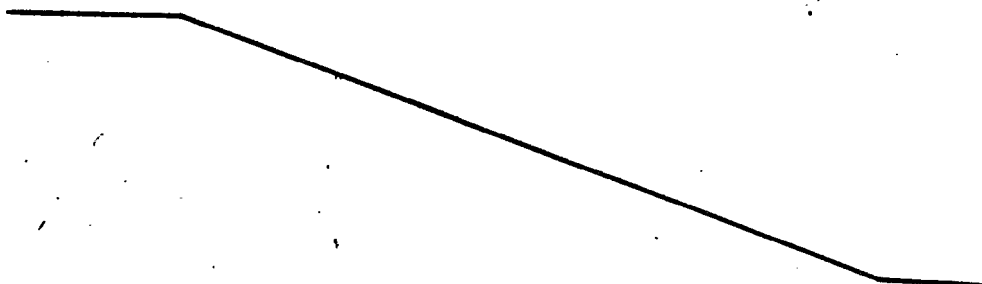
Las soluciones de colorante obtenibles según este invento se pueden mezclar como se quiera con otros preparados de colorante iguales sin que los aniones se molesten, es decir, sin que se perjudique la estabilidad de almacenamiento. Por este motivo se prestan admirablemente para preparar las llamadas "premixes" o mezclas previas.

Las soluciones preparables según este invento constituyen preparados tintóreos de almacenamiento estable y listos para el uso. Tienen muy buena solubilidad en el agua y pueden por lo tanto, diluídas

5. con agua y también con disolvente orgánico como se quiera (con ventaja en la reacción de 1:10 por lo menos), emplearse directamente como baño para teñir o estampar materiales orgánicos, como cuero, lana, seda, acetato de celulosa, algodón taninado, papel y especialmente
10. material textil a base de fibras sintéticas hidrófobas modificadas con ácido, como por ejemplo la poliamida modificada con ácido, el poliuretano, el polipropileno y el poliéster, pero sobre todo el material de fibra a base de poliacrilonitrilo modificado con ácido.

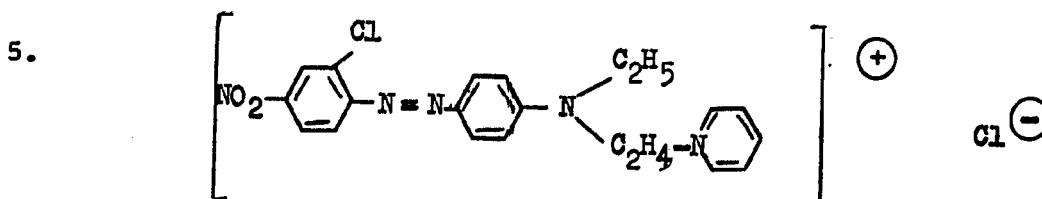
15. Mediante la adición de espesantes apropiados pueden obtenerse además soluciones colorantes espesadas que tienen aptitud excelente para el uso en los métodos continuos de tinción y estampación.

20. Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento, sin limitarlo a ellos. En estos ejemplos, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



Ejemplo 1

Se suspenden (en parte, disuelven) 50 g del colorante rojo de la fórmula



en 33,2 g de agua y 16,8 g de ácido acético glacial, lo que corresponde al 250 % de la teoría.

10. Después de una hora de agitación, se ins-tilan 20,9 g de epíclorohidrina, lo que corresponde al 200 % de la teoría. Después de calentar hasta 40 - 45°, se mantiene la preparación por 2 horas a esta temperatura, con agitación.

15. Tras el enfriamiento se obtienen 118,6 g de una solución acuosa que contiene el acetato de colorante correspondiente en concentración de un 41 % y que al ser clarificada por filtración no deja residuo.

	Cloro residual ionógeno hallado:	0,13 %
20.	Calculado antes de la reacción:	3,29 %
	Rendimiento calculado:	96 %
	pH de la solución:	4,3.

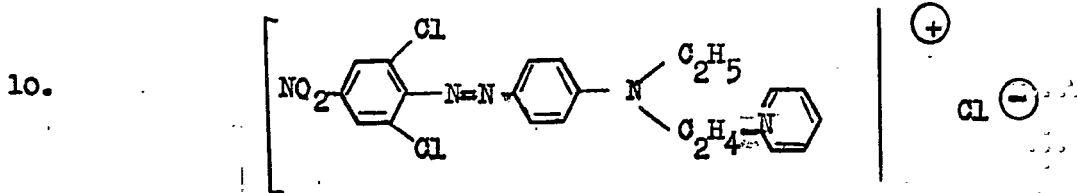
Si en lugar del cloruro del colorante se emplean cantidades equimoleculares del bromuro del colorante, procediendo en lo demás de la misma manera se

25.

obtiene igualmente una solución acuosa que contiene el acetato de colorante correspondiente en la misma concentración.

Ejemplo 2

5. Se depositan en 350 g de ácido acético (lo que corresponde al 800 % de la teoría) 350 g del colorante pardoamarillo de la fórmula



15. Después de una hora de agitación, se ins-tilan 74,0 g de epiclorohidrina (lo que corresponde al 110 % de la teoría). Tras calentar hasta 40-45°, se mantiene la preparación a esta temperatura durante 2 horas, con agitación.

20. Después del enfriamiento se obtienen 767 g de una solución que contiene el acetato de colorante correspondiente en concentración de un 45 % y que al ser clarificada por filtración no deja prácticamente residuo. Para ajustarla a la intensidad de color usual (31 %) puede diluirse la preparación todavía con 360 g de agua.
- 25.

Cloro residual ionógeno hallado:	0,05 %
Cloro residual ionógeno calculado antes de la reacción	2,28 %

Rendimiento calculado:

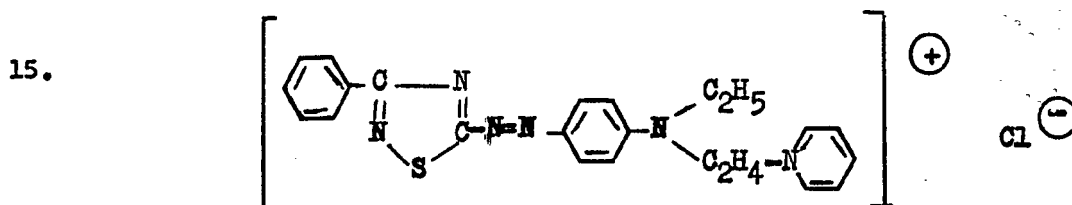
97,8 %

Ejemplo 3

5. Se procede como en el Ejemplo 2, pero se diluye al final la solución obtenida con 360 g de etilenglicol, en lugar de 360 g de agua. Se obtiene de este modo una solución colorante concentrada que se deja mezclar bien con soluciones colorantes de colorantes con el mismo anión y que tiene buena estabilidad en el almacenamiento.

Ejemplo 4

10. Se introducen en 30 minutos en 330 g de agua y 330 g de ácido acético glacial (lo que corresponde al 1650 % de la teoría) 150 g del colorante rojo de la fórmula



20. y se agita durante 1 hora. Se obtiene una suspensión muy flúida. Se instilan entonces 52,5 g (1,7 moles) de epiclorohidrina (correspondientes al 170 % de la teoría) a 20° y, después de calentar hasta 40-45°, se mantiene la preparación a esta temperatura durante 2 horas, con agitación.

25. Después del enfriamiento hasta la tempera-

tura del ambiente se obtienen 859 g de una solución que contiene el acetato del colorante en concentración de un 17 %. Para formar una solución con un poder tintorial del 50%, conforme a normas, puede diluirse todavía la preparación con 124 g de agua. Al filtrar se obtiene un rendimiento de 980 g.

5.

Cloro residual ionógeno hallado:	0,06 %
Calculado antes de la reacción:	1,2 %
Rendimiento calculado:	95 %

10.

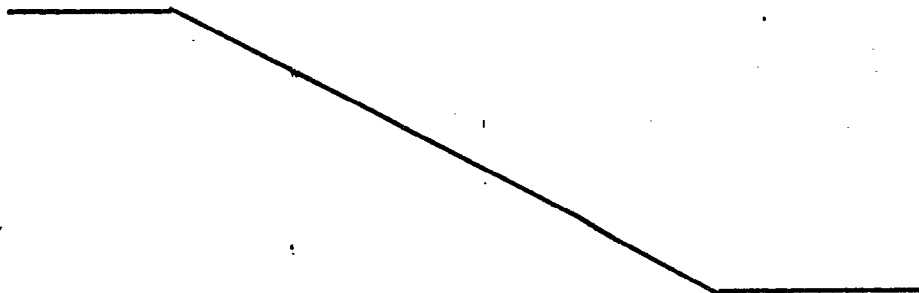
Ejemplo 5

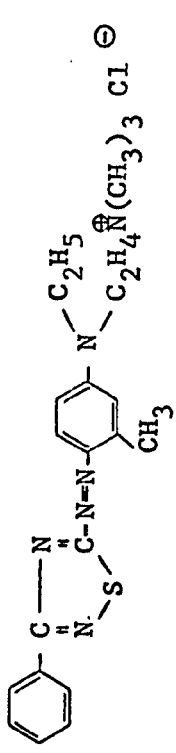
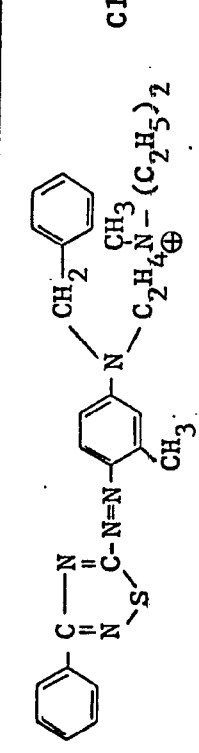
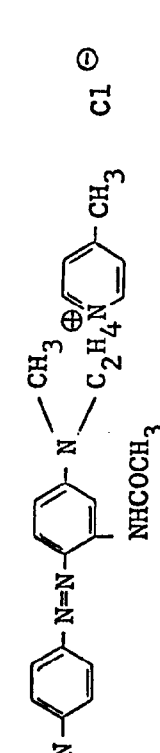
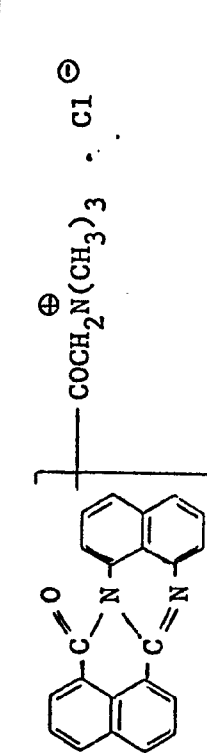
Se procede como en el Ejemplo 4, pero la solución obtenida se diluye al final con 124 g de etilenglicol en vez de 124 g de agua. Se obtiene de este modo una solución de colorante concentrada, estable en el almacenamiento.

15.

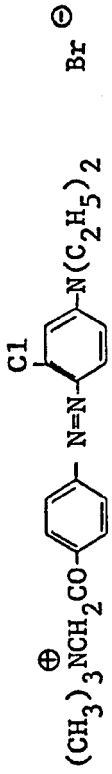
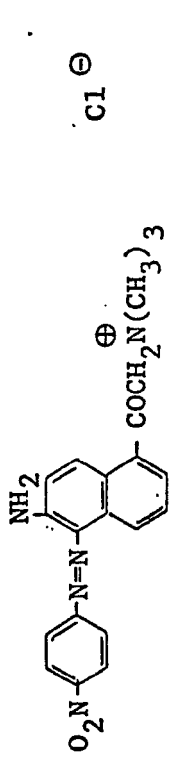
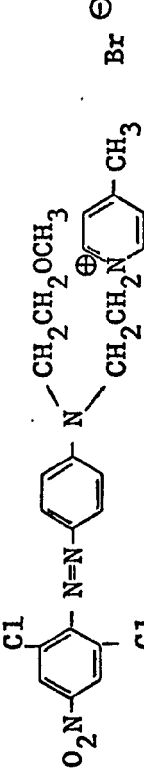
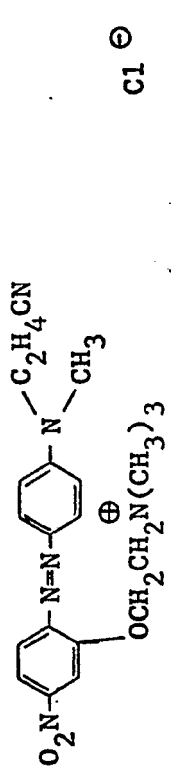
De manera análoga se obtienen, siguiendo las indicaciones de los Ejemplos 1 a 5, soluciones de colorante concentradas si se hacen reaccionar los haluros de los colorantes catiónicos de la columna II de la tabla que sigue, en presencia del compuesto epoxídico indicado en la columna IV, con el ácido orgánico indicado en la columna III.

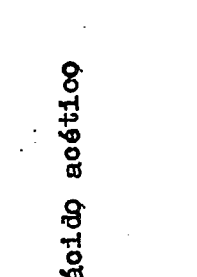
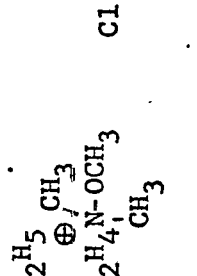
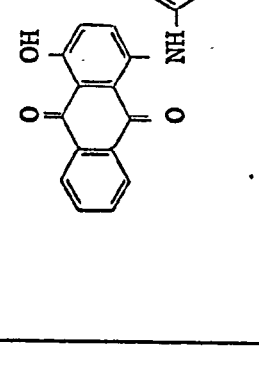
20.

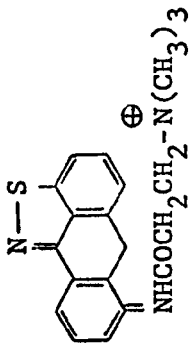
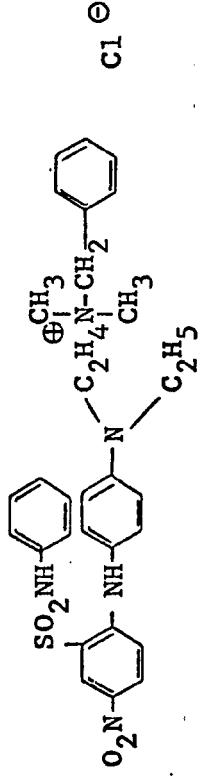
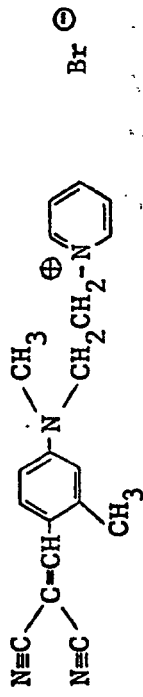


Ejemplo	Colorante	Acido orgánico	Compuesto epoxídico
6		ácido propiónico	epiclorohidrina
7		ácido glicólico	epiclorohidrina
8		ácido acético	óxido de propileno
9		ácido acético	diepóxido de butadieno

Ejemplo	Colorante	Ácido orgánico	Compuesto epoxídico
10	<p>Chemical structure of a dye: <math>(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_2 \text{Cl}^-</math></p>	ácido acético	epiclorohidrina
11	<p>Chemical structure of a dye: <math>\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Cl}^-</math></p>	ácido acético	óxido de etileno
12	<p>Chemical structure of a dye: <math>\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^- \text{Br}^-</math></p>	ácido fórmico	éter diglicídico de butandiol
13	<p>Chemical structure of a dye: <math>\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-</math></p>	ácido acético	epiclorohidrina

Ejemplo	Colorante	Ácido orgánico	Compuesto epoxídico
14		ácido acético	epiclorohidrina
15		ácido fórmico	epiclorohidrina
16		ácido propiónico	1,2-epoxibutano
17		ácido láctico	1,2-epoxibutano

Ejemplo	Colorante	Acido orgánico	Compuesto epoxidado
18		ácido acético	epiclorohidrina
19.		ácido fórmico	óxido de etileno
20		ácido acético	epiclorohidrina

Ejemplo	Colorante	Acido orgánico	Compuesto epoxidico
21	 <p style="text-align: center;"><math>\text{Cl}^-</math></p>	ácido monocloroacético	1,2-epoxibutano
22	 <p style="text-align: center;"><math>\text{Cl}^-</math></p>	ácido acético	epiclorohidrina
23	 <p style="text-align: center;"><math>\text{Br}^-</math></p>	ácido acético	epiclorohidrina

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 14841/74 del 6 de Noviembre de 1974.

5. 1. Procedimiento para la preparación de soluciones de sales de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores de colorantes catiónicos, caracterizado por convertirse el haluro (en particular el cloruro) de un colorante catiónico en la sal de un ácido carboxílico alifático inferior haciéndolo reaccionar con el ácido carboxílico correspondiente en presencia de un compuesto epoxídico de 12 átomos de carbono a lo sumo.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en ácido carboxílico alifático inferior acuoso.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en ácido carboxílico alifático inferior anhidro.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un exceso de 100 a 2000 % de ácido carboxílico.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse como ácido carboxí-

lico alifático inferior el ácido fórmico o el ácido acético.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un exceso de 100 a 250 % del compuesto epoxídico.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse como compuesto epoxídico la epoclorohidrina.

10. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse como colorante catiónico un colorante que contiene un grupo externo de amonio cuaternario.

15. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por diluirse a continuación con agua la solución de colorante obtenida.

20. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por diluirse a continuación con un disolvente orgánico la solución de colorante obtenida.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse el etilenglicol como disolvente orgánico.

12. Procedimiento para la preparación de solución-

