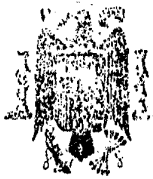


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	448993	10	AT
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	18 JUN. 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRORRIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	P 25 27 703.6		21.6.76		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 09 B		

63	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES CONCENTRADAS DE COLGANTES ANIONICOS Y BLANQUEADORES.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

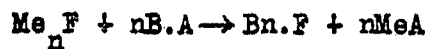
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Erich Krämer, Wolf Eckhard Bleck.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACERBO.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de soluciones concentradas, estables, de colorantes aniónicos y blanqueadores, que se caracteriza porque las sales alcalinas o amónicas que se obtienen generalmente en la obtención industrial de colorantes aniónicos y blanqueadores se hacen reaccionar en disolventes orgánicos hidrosolubles, en caso dado en presencia de agua, con sales de bases de nitrógeno hidrofiliizantes según la ecuación de reacción



donde Me significa un ión alcali o amonio, B significa una base de nitrógeno protonizada o cuaternizada, A significa el anión de un ácido, n representa un número entero de 1 a 4, F significa el anión de un ácido colorante y se separa de la sal n.MeA insoluble en el medio de reacción.

Las soluciones de colorantes aniónicos y blanqueadores tienen considerables ventajas tanto para el fabricante como también para el consumidor en comparación con los polvos generalmente empleados, ya que son más fáciles de manejar, se pueden dosificar más fácilmente y no forman polvo. Por esta razón se encuentran cada vez más soluciones en el mercado que se preparan según los más distintos procedimientos. Todos los procedimientos hasta ahora conocidos presentan, sin embargo, ciertas desventajas.

Como en la obtención de los colorantes aniónicos y blanqueadores éstos se aíslan generalmente en forma de sus sales alcalinas, especialmente en forma de sus sales sódicas, se ha intentado transformar estas sales directamente con ayuda de disolventes orgánicos y facilitadores de la disolución en soluciones acuosas concentradas o en soluciones concentradas en disolventes orgánicos que sean miscibles con agua.

Un procedimiento de éstos se conoce, por ejemplo, por la publicación alemana 2 335 512. Como los colorantes y los blanqueadores, sin embargo, en la mayoría de los casos aún contienen grandes proporciones de sales minerales, por ejemplo, de cloruro sódico y las sales sódicas de los colorantes y blanqueadores poseen una solubilidad demasiado reducida, sólo en casos individuales se pueden obtener de esta manera soluciones concentradas y estables al almacenamiento.

Por esta razón se ha pasado, por ejemplo, a liberar primeramente los colorantes de sus iones extraños antes de preparar las soluciones concentradas. Esto se efectúa, por lo general, transformando la sal sódica de un colorante en el ácido del colorante libre, aislando éste y después haciéndole reaccionar de nuevo a una sal, preparándose preferentemente directamente una sal que presente una muy buena solubilidad en el medio previsto para la ulterior solución concentrada. El procedimiento es costoso y falla en muchos casos en los que no se logra obtener el ácido del colorante libre de iones alcalinos.

El procedimiento se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1 719 396. En esta literatura se describen también ejemplos que parten de sales sódicas del colorante, que están esencialmente libres de sales inorgánicas sin que se describa cómo se liberan los colorantes de las sales inorgánicas.

Una solución elegante del problema creen haberla encontrado los autores de la publicación alemana DOS 2 209 478, que, en el caso de colorantes azóicos, efectuaran la reacción de diazotación y copulación ya en el disolvente o en la mezcla de disolventes que más adelante había de ser com

ponente de la solución más concentrada. Este procedimiento tiene, sin embargo, la decisiva desventaja de que sólo se puede aplicar con muy pocos colorantes, ya que las diazotaciones y copulaciones en el medio seleccionado frecuentemente no se desarrollan o sólo en forma insatisfactoria.

Otro procedimiento para la obtención de preparados líquidos concentrados, estables, de agentes blanqueadores ópticos, aniónicos, solubles, y colorantes se describe en la publicación alemana DAS 2 115 877. Aquí se procede transformando las sales sódicas de los colorantes en sales de difícil solubilidad, por ejemplo, en las sales de calcio, de bario, de magnesio o de zinc, aislando éstas y o bien suspendiéndolas en una solución acuosa de una cantidad de amoníaco o de una base orgánica tal que sea como mínimo suficiente para la neutralización de los grupos ácido existentes en el colorante y agregando a esta suspensión un ácido inorgánico, que forme una sal de más difícil solubilidad con el catión empleado para la formación de la sal de colorante de difícil disolución, o suspendiendo en agua o bien en una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible con agua y agregando una sal de amoníaco o de una base orgánica y de un ácido orgánico que forme una sal de más difícil disolución con el catión empleado para la precipitación del colorante, en una cantidad tal, de manera que los componentes catiónicos sean como mínimo equivalentes a los grupos ácido existentes en el colorante, y la sal inorgánica precipitada se separa por filtración de la solución de colorante concentrada obtenida.

Con este procedimiento se logra la obtención de soluciones más concentradas de colorantes aniónicos y blanqueadores, pero el procedimiento es, sin embargo, demasiado

complicado y lento y no se logra en aquellos casos, o sólo en forma incompleta, en los cuales los colorantes no formen sales de difícil solubilidad con calcio, magnesio, bario o zinc u otros metales correspondientes. Además se observa en muchos colorantes y blanqueadores, ante todo en aquéllos con varios grupos aniónicos, que al agregar las sales mencionadas se forman sales mixtas de difícil solubilidad de colorantes o bien blanqueadores. En la obtención de la solución más concentrada se precipita entonces sólo una parte de los cationes que forman con los aniones de carbonato, fosfato, sulfato agregados sales minerales insolubles con los aniones correspondientes. Los restantes iones alcalinos o amónicos se quedan en la solución e influyen su estabilidad al almacenamiento o bien evitan la obtención de una solución por encima de una concentración determinada.

Además, mediante la operación de trabajo de la precipitación y del filtrado se pierde una proporción determinada por la solubilidad de colorante o blanqueador.

En comparación con este procedimiento suministra el procedimiento de la presente invención sorprendentemente unas soluciones de igual o mayor concentración trabajando en forma considerablemente más sencilla bajo reducidas pérdidas de colorante o blanqueador.

El procedimiento se realiza, por lo general, agitando la sal alcalina o amónica del colorante aniónico o del blanqueador como mínimo con la cantidad equivalente de ácido y base de nitrógeno en el disolvente orgánico y, en caso dado, calentando. En algunos casos es ventajoso emplear la base de nitrógeno o la sal de la base de nitrógeno en exceso, referido a la cantidad estequiométrica de iones alcalinos o amónicos. Después de la reacción se deja enfriar y las sales pre-

precipitadas del ácido agregado se separan por filtración.
El disolvente orgánico puede contener hasta un 20 % en agua.

El procedimiento de la presente invención no está limitado a productos secos. En muchos casos se pueden emplear
5 las pastas de colorante o de blanqueador, tal y como se obtienen de su proceso de obtención o bien emplear la torta de prensado acuosa. La cantidad de sal alcalina, en caso dado adicionalmente existente, no perturba la obtención de la solución concentrada, si después de determinar el contenido alcalino se agrega una cantidad como mínimo estequiométricamente
10 correspondiente a ésta de base de nitrógeno hidrofílica y ácido. En los casos, en los cuales debido a un contenido en agua más elevado la precipitación de las sales minerales resulta incompleta se puede separar el agua en exceso de la mezcla por destilación, ya que los disolventes orgánicos generalmente empleados tienen un punto de ebullición considerablemente superior al del agua.

Las soluciones de los colorantes aniónicos y blanqueadores concentradas, obtenidas según el procedimiento de la
20 presente invención, se pueden, en muchos casos, diluir arbitrariamente con agua, sin que disminuya la estabilidad al almacenamiento. De esta manera se puede reducir ampliamente el contenido en disolventes orgánicos en el preparado de colorante líquido.

Como colorantes entran en consideración aquéllos de
25 la serie mono-, dis- o poliazónica, antraquinónica, ftalocianínica, nitro, trifenilmetano, quinoftalona, xanteno o acino así como los blanqueadores ópticos de la serie estilbeno, asimismo los colorantes complejos 1:1 de cobre, 1:1 de níquel,
30 1:1 de cromo, 1:2 de cromo ó 1:2 de cobalto.

Los colorantes complejos de metal son de por sí colorantes aniónicos, en las demás clases entran en consideración como grupo aniónico los grupos ácido carboxílico y preferentemente ácido sulfónico.

5 Disolventes orgánicos adecuados para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, polioles, tales como glicoles, poliglicoles, sus mono- o dialquileteres, las amidas de ácidos carboxílicos inferiores así como las lactamas y mezclas de los disolventes mencionados. Como ejemplos
10 sean mencionados: etilenglicol, dietilenglicol, etilenglicolmonometil- y -etiléter, dietilenglicolmonometil-, -etil-, -propil- y -butiléter, así como los correspondientes éteres dialquílicos, amidas de ácido tales como formamida, dimetilformamida, pirrolidona, N-metilpirrolidona. En el caso de mez
15 clas de disolventes se pueden emplear también productos sólidos tales como úrea o caprolactama.

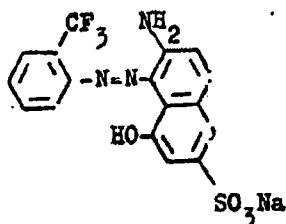
Bases de nitrógeno adecuadas son hidroxil- y polihidroxialquilaminas, polihidroxialquilaminas y polialcoxialquilaminas, tales como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina,
20 trietanolamina, trisopropanolamina, tris- $\sqrt{2}$ -(2-hidroxietoxi)etil/amina, 2-amino-2-hidroximetilpropandiol-(1,3), N-metildietanolamina, N-etil-N-metoxietilamina, morfolina, N-(2-hidroxietil)-morfolina, y las mezclas de estas bases.

Acidos adecuados son, por ejemplo, ácido clorhídrico,
25 co, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido bencenosulfónico y los ácidos bencenosulfónicos sustituidos, ácido bencenodisulfónico-(1,3), ácido naftalinsulfónico-(1) y -(2), ácido naftalindisulfónico-(1,4), -(1,5), -(1,6), -(2,6), -(2,7), ácido oxálico, ácido glutárico, ácido succínico. Acidos pre-
30 ferentes son el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido

oxálico.

Ejemplo 1

200 g de pasta húmeda del colorante

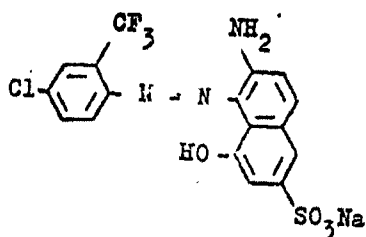


mol = 433

5 con un contenido en agua de aproximadamente un 31 % se agitan
en 100 g de tris-[2-(2-hidroxietoxi)-etil]-amina, 178 g de
glicol y 18 g de ácido sulfúrico (10,2 cc de H₂SO₄ 66° B_é)
durante una hora a 80° C. Se deja enfriar y se sigue agitando
10 durante 12 horas. Después de clarificar del sulfato sódico
precipitado se obtienen unos 460 g de una solución con un
contenido en colorante de aproximadamente un 29 % (referido
a la sal sódica).

Ejemplo 2

820 g de pasta del colorante



mol = 467.5

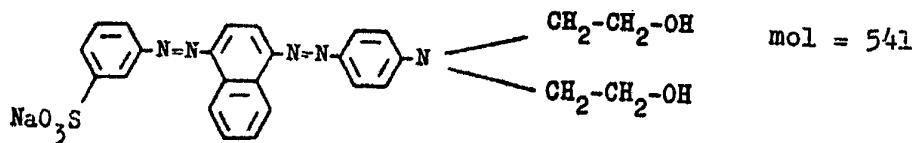
15

con un contenido en agua de aproximadamente un 43 % se suspen
den en 1885 g de dietilenglicolmonometiléter y 520 g de tris-

5 [2-(2-hidroxi)etoxi]-etilamina. Después de agregar 100 g de ácido oxálico . 2H₂O se calienta bajo separación por destilación de agua lentamente a 130^oC. Después de enfriar a temperatura ambiente se clarifica de la sal precipitada. Se obtienen unos 2.740 g de solución con aproximadamente un 17 % de contenido en colorante (referido a la sal sódica).

Ejemplo 3

967 g de pasta aislada del colorante

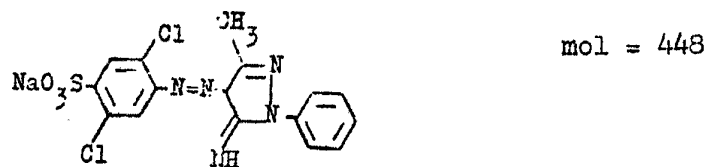


10 con un contenido en agua de aproximadamente un 44 % se agitan con 760 g de dietilenglicolmonoetiléter, 310 g de tris-[2-(2-hidroxi)etoxi]-etilamina y 110 cc de ácido clorhídrico (19,5^o Bé) durante 5 horas a 50^oC y después de enfriar se clarifica. Se obtienen unos 2.130 g de una solución con aproximadamente un 23 % de contenido en colorante (referido a la sal sódica).

15

Ejemplo 4

896 g de pasta del colorante

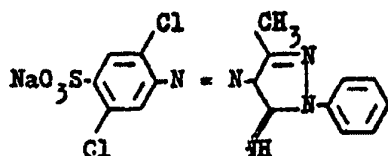


20 con un contenido en agua de aproximadamente un 50 % se agitan

en 1900 g de dietilenglicol y 281 g de tris- $\sqrt{2}$ -(2-hidroxi-
etoxi)-etil/amina. Se mezcla con 105 cc de ácido clorhídrico
(19,5° Bé) y se calienta bajo separación por destilación de
5 agua. Después de haberse ajustado en la mezcla de reacción
una temperatura de 130°C se interrumpe el calentamiento. Se
sigue agitando durante 12 horas y se clarifica de la sal co-
mún precipitada. Se obtienen unos 2.500 g de solución con
aproximadamente un 18 % de contenido en colorante (referido
a la sal sódica).

10 Ejemplo 5

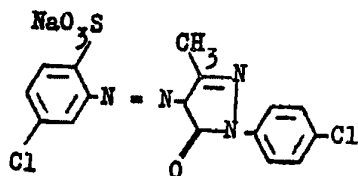
448 g del colorante



se agitan en 840 g de dimetilformamida, 150 g de trietanol-
amina y 102 cc de ácido clorhídrico (19,5° Bé). Se calienta
15 bajo separación por destilación de agua. Cuando en la mezcla
de reacción se ha ajustado una temperatura de 130°C, se inte-
rrumpe el calentamiento. Se sigue agitando durante 12 horas y
se clarifica. Se obtienen unos 1.410 g de una solución con un
contenido en colorante de aproximadamente un 31 % (referido a
20 la sal sódica).

Ejemplo 6

449 g del colorante

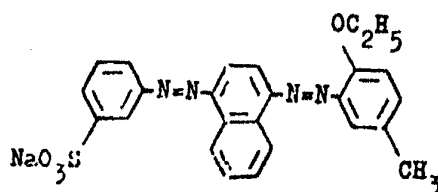


se agitan en 850 g de dietilenglicolmonoetiléter y 300 g de tris-2-(2-hidroxietoxi)-etil/amina y se mezcla con 63 g de ácido oxálico . 2H₂O. Después de 8 horas a 100°C se deja enfriar y se sigue agitando durante 16 horas. Después de clarificar se obtienen unos 1590 g de solución con una concentración en colorante de aproximadamente un 28 % (referido a la sal sódica).

Ejemplo 7

650 g de pasta del colorante

10



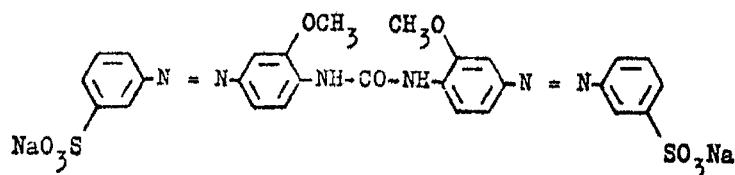
15

con un contenido en agua de aproximadamente un 24 % se agitan en 950 g de dietilenglicolmonoetiléter y 281 g de tris-2-(2-hidroxietoxi)-etil/amina. Se agregan 102 cc de ácido clorhídrico (19,5° Bé) y se procede como en el ejemplo 4. La solución obtenida (unos 1.700 g) tiene un contenido en colorante de aproximadamente un 28 % (referido a la sal sódica).

Ejemplo 8

20

160 g de glicol y 250 g de tris-2-(2-hidroxietoxi)-etil/amina se mezclan bajo agitación con 44 g de ácido sulfúrico - correspondientes a 25,1 cc de ácido sulfúrico 66° Bé - en chorro fino (pH = 5). En la solución se agitan 500 g de pasta del colorante



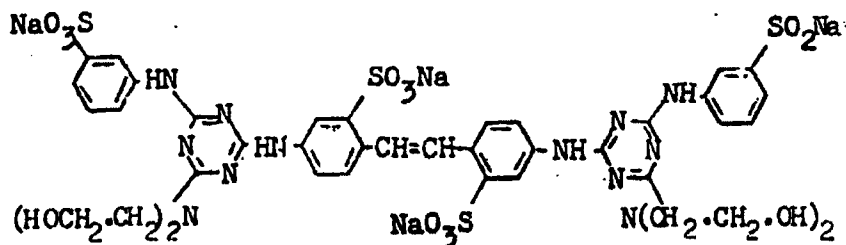
5 con un contenido en agua de aproximadamente un 50 %. La mezcla se calienta a 80°C. Después de aplicar un ligero vacío se separa de la mezcla el agua por destilación. Se aumenta el vacío y la temperatura de la mezcla lentamente y la operación se interrumpe a una presión de 50° Torr y una temperatura del residuo de destilación de 100°C. Después de enfriar a 40°C se clarifica del sulfato sódico precipitado. La solución obtenida tiene un contenido en colorante de aproximadamente un 39 % (referido a la sal dihidróica). Se puede diluir con agua en cualquier proporción.

Ejemplo 9

Análogo al ejemplo 8 se puede obtener un preparado de colorante líquido si en lugar de glicol se emplea dietilenglicol.

15 Ejemplo 10

116 g del blanqueador de fórmula



20 se introducen en 120 g de dietilenglicol, que se agitó con 65 g de trietanolamina y 21 g de H₂SO₄ (correspondientes a 12 cc de H₂SO₄, 66° Bé) y se calienta a 80°C. Se deja enfriar y se separa por filtración del Na₂SO₄ precipitado.

La solución obtenida contiene aproximadamente un 40 % del blanqueador (referido a la sal tetrasódica). Se pue-

de diluir con agua en cualquier proporción.

NOTA .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10 1.- Procedimiento para la obtención de soluciones concentradas de colorantes aniónicos y blanqueadores, caracterizado porque las sales alcalinas o amónicas de colorantes aniónicos y blanqueadores se hacen reaccionar en disolventes orgánicos hidrosolubles, en caso dado en presencia de agua, con sales de bases de nitrógeno hidrofílicas y se separa de
15 las sales alcalinas o amónicas que se precipitan.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la base de nitrógeno o la sal de la base de nitrógeno se emplea en un exceso, referido a la cantidad estequiométrica de iones de alcali o amonio, y se trabaja en presencia de hasta un 20 % de agua.

3.- Procedimiento para la obtención de soluciones concentradas de colorantes aniónicos y blanqueadores, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 JUN. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

ALONSO MARTÍNEZ Y MARTÍNEZ
C/ de Filadelfia, 1. Caseta Fernández

