



19 ES	11	NUMERO	456952 A1
	21	FECHA DE PRESENTACION	

Case 1-10388+
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 3405/76	18 Marzo 1976	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B; D21H	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAL DE PAPEL EN MEDIO AGUOSO"

71 SOLICITANTE (S) CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE BASILEA (Suiza)
--

72 INVENTOR (ES) Dr. Peter Mückli

73 TITULAR (ES) CIBA-GEIGY AG

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

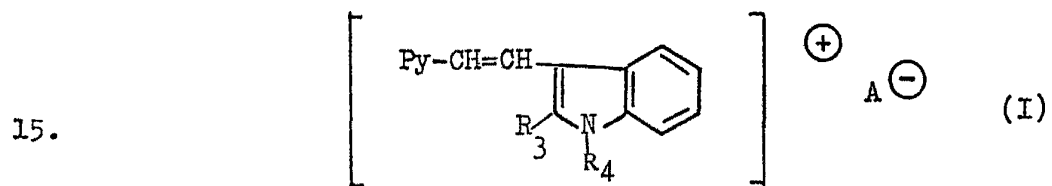
5 DIC. 1977

DESCRIPCIÓN
=====

5. Este invento se refiere a un procedimiento para teñir material de papel con empleo de colorantes de metina matiónicos, solubles en agua, a preparados colorantes que contienen estos colorantes y al material de papel teñido por este procedimiento.

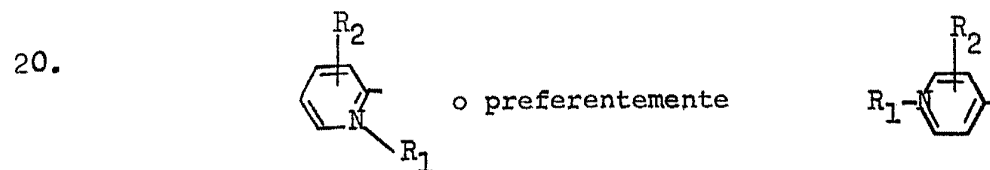
10. Se buscan colorantes de amarillo brillantes y de colorido intenso que presenten gran substantividad para la pasta de madera y para las celulosas no blanqueadas.

Ahora se ha descubierto que los colorantes solubles en agua de la fórmula



en la que

Py significa un radical piridílico de la fórmula



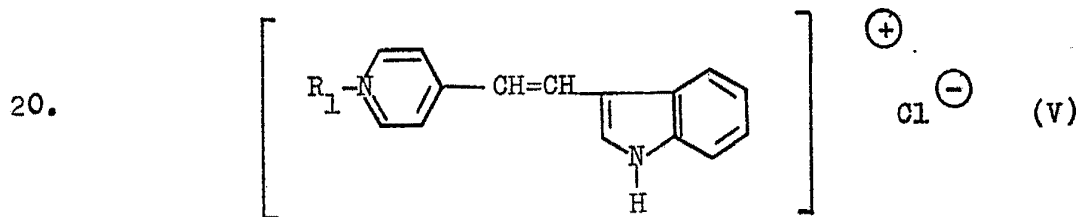
25. R₁ significa alquilo inferior (eventualmente sustituido), alilo o bencilo; y en particular alquilo de 1 ó 2 átomos de carbono o β-hidroxi-etilo,

- R_2 significa hidrógeno, halógeno (como, por ejemplo, flúor, cloro o bromo), metilo o etilo; en particular hidrógeno o metilo,
- R_3 significa hidrógeno, metilo, etilo o fenilo; en particular hidrógeno o metilo,
5. R_4 significa hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituído) o alilo; y en particular, hidrógeno o metilo, y
- A^{\ominus} significa un anión,
10. tienen las propiedades buscadas y se prestan muy bien para teñir material de papel en matices amarillos brillantes y de colorido intenso.
- Se estructuran bien y son por lo tanto aptos para tinturas claras, medianas y subidas. El material de
15. papel teñido con estos colorantes presenta buena resistencia al agua. Además, se los puede combinar con otros colorantes para papel, con el fin de producir otros matices.
20. Cuando R_1 y R_4 significan un grupo de alquilo inferior, eventualmente substituído, se trata de radicales alquílicos iguales o diferentes, lineales o ramificados, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o butilo terciario, que eventualmente pueden estar substituídos, por ejemplo con cloro, hidroxilo o ciano, como el grupo $-C_2H_4Cl$, $-C_2H_4OH$ o $-C_2H_4CN-$.
25. Allí donde no se indique otra cosa, "alquilo inferior" significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

A[⊖] como anión constituye un anión de ácido que es soluble en agua, como, por ejemplo, el grupo ZnCl₃[⊖], un grupo de metosulfato, de sulfato, de nitrato, de fosfato, de formiato, de acetato, de haloacetato, de cianoacetato o de lactato, y en particular un átomo de halógeno, como, por ejemplo, flúor o, de preferencia, cloro o bromo.

También pueden asociarse con los colorantes conformes a este invento aniones distintos de los mencionados, en cuyo caso la naturaleza de los aniones empleados se juzga atendiendo al grado de solubilidad que impartan al colorante respectivo. El grado de solubilidad apropiado varía a su vez según la finalidad especial de empleo del colorante que se sintetice. Se puede emplear pues cualquier anión que sea compatible con el colorante.

Tienen interés muy particular los colorantes de la fórmula

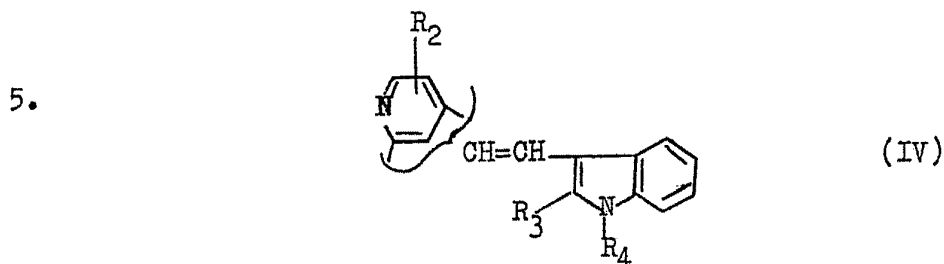


en la que

R₁ significa metilo o β-hidroxietilo.

Estos colorantes son de colorido muy intenso y presentan muy buena solubilidad en agua fría. Ello permite la preparación de formas comerciales muy concentradas, estables y desprovistas de disolventes.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden sintetizarse también por cuaternización de un compuesto de la fórmula



10. con un agente usual de alquilación que introduzca el radical de R_1 , como, por ejemplo, haluro de metilo, sulfato de dimetilo, éster metílico de ácido p-toluen-sulfónico, cloruro de alilo, β -cloroetanol, etc.

15. Los compuestos de la fórmula (IV) pueden sintetizarse por el método de Wittig a partir de aldehídos piridínicos respectivos y los cloruros de 3-indolilmetil-fosfonio respectivos.

20. Los colorantes utilizables en virtud de este invento pueden hallarse como polvo seco de colorante o, más ventajosamente, como formulaciones líquidas, acuosas, para la tinción de material de papel. Las formulaciones líquidas se preparan por los métodos corrientes. Dado que los colorantes tienen en parte muy buena solubilidad en agua, se los puede utilizar sencillamente como soluciones acuosas concentradas. No obstante, si es preciso

25. pueden añadirse otros suplementos más; por ejemplo, solubilizantes, como el ácido acético, y eventualmente otras sustancias auxiliares, como, por ejemplo, anticongelantes (glicoles).

La composición de las formulaciones líquidas puede variar en amplia escala según la finalidad de uso y la solubilidad del colorante que se emplee. Normalmente se utilizan formulaciones con un contenido de 5 a 70 % en peso de colorante y 95 a 30 % en peso de agua, y particularmente 25 a 60 % en peso de colorante y 75 a 40 % en peso de agua. Si se emplean al mismo tiempo otros aditivos, se reduce correspondientemente la cantidad de agua.

5.

10.

Los colorantes catiónicos de la fórmula I utilizables en virtud de este invento presentan gran afinidad para el substrato de las fibras del papel. En consecuencia presentan buenas propiedades de solidez frente a las aguas residuales, es decir, recargan poco las aguas residuales.

15.

Se prestan admirablemente para teñir en la materiales de papel, pero también pueden emplearse para la tinción de las superficies, por ejemplo en la prensa para encolar. Se utilizan sobre todo para teñir:

20.

a) papel de embalaje, por ejemplo cartón, papel para empaquetaduras, bolsas de transporte, papel para envolver, seda para flores, etc., hecho principalmente de material no blanqueado y/o leñoso, y

b) papeles gráficos leñosos, como, por ejemplo, papeles para guías telefónicas, itinerarios y revistas, papel para los diarios, etc.

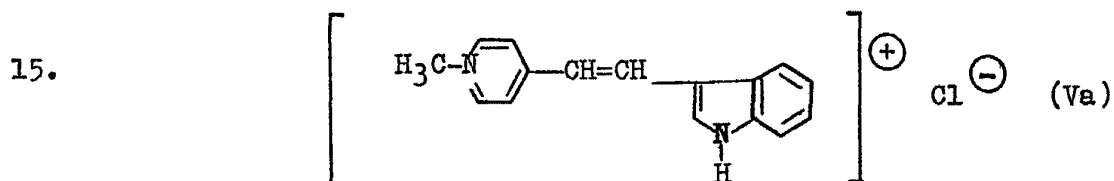
25.

Los ejemplos que siguen se proponen ilustrar el invento, pero sin limitarlo. Mientras no se advierta otra cosa, todos los datos cuantitativos de refieren al

peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados y "dH" significa "grados de dureza alemana".

Ejemplo 1

5. A) En una autoclave de 2 litros se calientan a temperatura de 82° a 85° durante 6 horas
- 287 partes de cloruro de N-metil-4-picolinio,
613 partes de isopropanol,
261 partes de indol-3-aldehído y
20 partes de piperidina.
10. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente se filtra por succión la suspensión, bien agitable, y se la lava con unas 235 partes de isopropanol. Después de secar se obtienen 463 partes del colorante



de punto de fusión 256 a 258°.

20. Si en lugar de efectuar la reacción con el cloruro de N-metil-4-picolinio se la efectúa con el bromuro, el yoduro o el metosulfato respectivos, se obtienen productos de punto de fusión 236 a 256° (bromuro), 259 a 261° (yoduro) y respectivamente 184 a 186° (metosulfato).

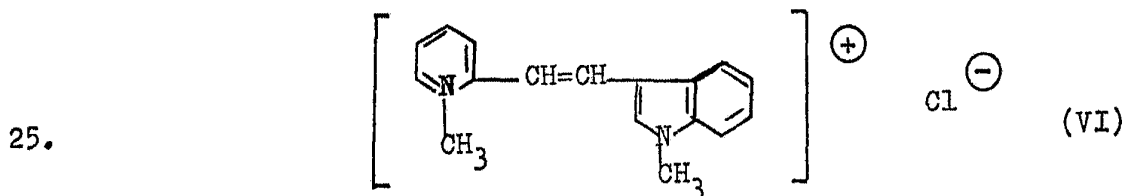
25. B) Se obtiene una forma líquida del colorante (Va) que es apta para la tinción del papel, por simple

- disolución en agua, con lo que las soluciones hasta 70 % de contenido de colorante tienen estabilidad en almacenamiento sin ningún otro aditamento. Pero de preferencia la forma líquida sometiendo la torta de prensa del Ejemplo 1, A), portadora de isopropanol, no a un secamiento, sino a una destilación con vapor de agua hasta que todo el disolvente está excluido. El colorante entra entonces inmediatamente en disolución. Se obtiene así, por ejemplo, una solución acuosa al 30 % del colorante de la fórmula (Va), la cual está inmediatamente lista para el uso y puede ser diluida como se quiera en la tinción de papel.
- 5.
- 10.

Ejemplo 2

- Se hierven en reflujo durante 90 minutos
15. 43 partes de cloruro de N-metil-2-picolinio,
48 partes de N-metil-indol-3-aldehído,
350 partes de n-butanol y
3 partes de piperidina.

- Después del enfriamiento se añaden 214 partes de éter dietílico. Se separa por filtración el precipitado fino que se ha originado y se le lava con éter dietílico. Se obtienen 45 partes del colorante de la fórmula
- 20.

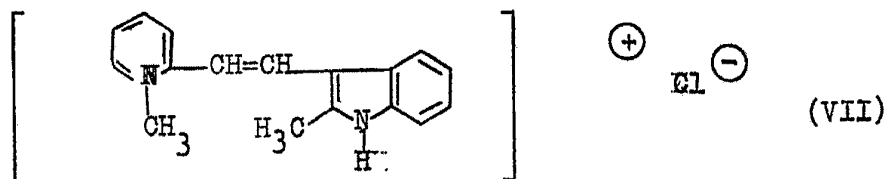


con punto de fusión 242 a 244°.

Ejemplo 3

Si en el Ejemplo 2 se reemplaza el N-metil-indol-3-aldehído por 2-metil-indol-3-aldehído y se procede en lo demás tal como se ha indicado en dicho ejemplo, se obtienen 22 partes del colorante de la fórmula

5.



10. de punto de fusión 237 a 240°.

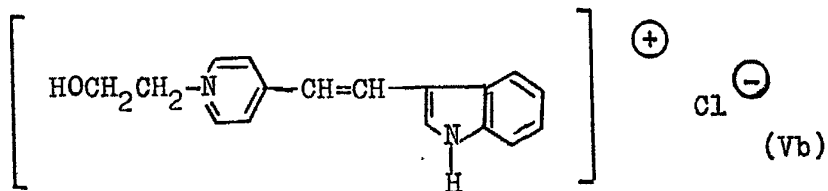
Ejemplo 4

Se calientan en reflujo durante una hora
9,3 partes de 4-picolina y
8,1 partes de β-cloroetanol.

15.

Luego se diluye con 120 partes de n-butanol, se añaden 13,2 partes de indol-3-aldehído y 1,5 partes de piperidina y se calienta la mezcla a temperatura de reflujo durante 15 minutos. Después del enfriamiento se separa por filtración el colorante finamente precipitado, de la fórmula

20.



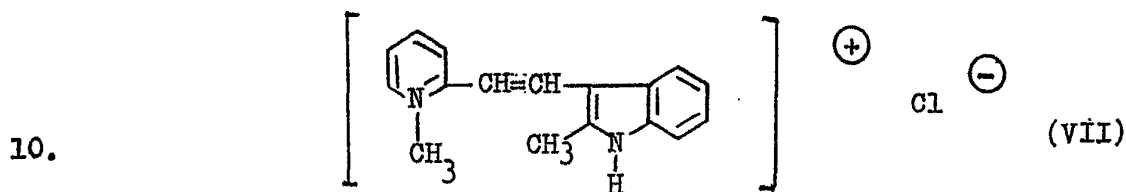
25.

y se le lava con un poco de butanol y luego con éter dietílico. Rendimiento: 17,4 partes. Punto de fusión: 196 a 198°.

Ejemplo 5

Se baten 50 g de papel viejo (con contenido de madera) en un litro de agua (10° dH) a la temperatura del ambiente, para formar una suspensión de fibra.

5. A continuación se diluye con 1 litro de la misma agua. Se añade a la suspensión de materia 1 g de una solución acuosa al 20 % del colorante de la fórmula



diluido con 10 cc de agua y se remueve ligeramente por 15 minutos.

15. Se diluye con agua la suspensión de materia hasta obtener una suspensión al 0,5 % y se forman con ella en el formador de hojas de la firma Franck hojas de papel de 80 g/m², que a continuación se secan a 100° C durante 5 minutos. Se obtiene un papel de estraza de color amarillo claro, con buena resistencia al agua. El agua residual queda sólo muy ligeramente teñida.

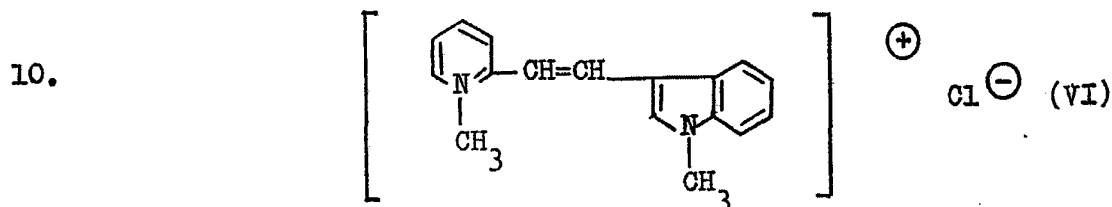
20.

Ejemplo 6

Se baten en la pulpadora 15 kg de papel viejo (con contenido de madera) junto con 25 kg de pasta blanqueada de madera y 10 kg de celulosa sulfática no blanqueada, para formar una suspensión acuosa de materia al 3 %.

5. Se diluye en una tina de tintorería la suspensión de materia hasta el 2 % y se le añade 0,5 % (calculado respecto al total de fibra completamente seca) de almidón de maíz soluble, degradado oxidativamente, y 5 % de caolín.

Luego se agregan directamente a la suspensión de materia 1,25 kg de una solución acuosa al 5 % del colorante de la fórmula



15. Al cabo de 20 minutos se trata la pasta en la tina mezcladora con dispersión de cola resinosa reforzada al 1 % y después de 10 minutos de agitación, justo antes de la caja de entrada de la máquina, se ajusta a pH 5 con alumbre.

20. En la máquina papelera se saca un papel para bolsas de 80 g/m² de peso, alisado a máquina, que presenta un matiz amarillo mediano, brillante, de buena resistencia al agua.

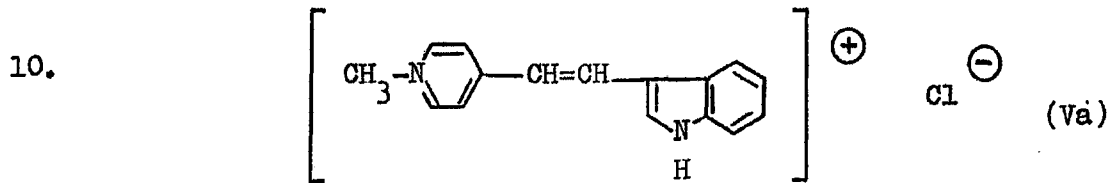
Ejemplo 7

25. Se baten en la pulpadora
- 25 kg de desperdicio de papel para catálogos,
 - 60 kg de pasta de madera blanqueada (65° Schopper Riegler) y
 - 15 kg de celulosa sulfitica no blanqueada

con 2500 litros de agua. Luego se añaden con batido a la suspensión acuosa al 4 % 0,4 % de almidón soluble, 16 % de caolín y 2 % de talco (calculado respecto a la fibra seca).

5. A continuación se muele la suspensión de pasta en la refinadora hasta 45° Schopper Riegler.

Se añade a la suspensión una solución acuosa al 30 % del colorante de la fórmula



que, calculada respecto a la fibra, corresponde a 1 % del colorante amarillo seco.

15. Al cabo de 15 minutos de infusión, se añade a la pasta 0,6 % de dispersión de cola resinosa (calculado en seco respecto a la fibra). A los 10 minutos se diluye continuamente con agua a partir de la tina mezcladora hasta 0,8 % de densidad de pasta, se ajusta continuamente a pH 4,5 (agua de la tela) con alumbre (sulfato de aluminio comercial, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) y se bombea hacia la caja de entrada.

El papel para catálogos de 60 g/m^2 que se obtiene presenta un matiz amarillo mediano, brillante y de buena resistencia al agua.

25.

Ejemplo 8

A una dispersión acuosa de pasta al 0,5 % se añaden por batido

30 g de desperdicio de papel para guías telefónicas,
39 g de pasta de madera y
31 g de celulosa semiblanqueada.

5. A esta dispersión se agregan 0,5 % de almidón soluble, 20 % de caolín y 1,5 % de talco microcristalino, calculado respecto a la fibra. La tinción se efectúa sin dilución previa, por agitación durante 20 minutos con 0,8 g de una solución acuosa al 30 % del colorante de la fórmula (Va) indicada en el Ejemplo 7. Se acidifica la
10. pasta hasta pH 4,5 con alumbre al cabo de 10 minutos y se forman hojas de papel de 50 g/m². Este papel presenta un matiz amarillo claro de buena resistencia al agua.

Ejemplo 9

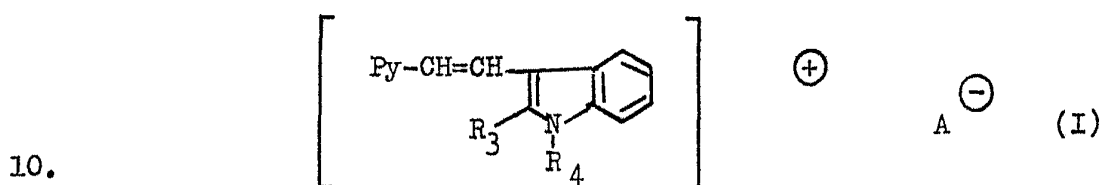
15. Si se procede tal como se ha indicado en el Ejemplo 8, pero empleando 28 g de una solución acuosa al 1 % del bromuro del colorante en lugar del cloruro de colorante empleado en el Ejemplo 8, y se mantienen las demás condiciones indicadas en este ejemplo, se obtienen hojas de papel amarillas teñidas de la misma manera.

= . =

N O T A

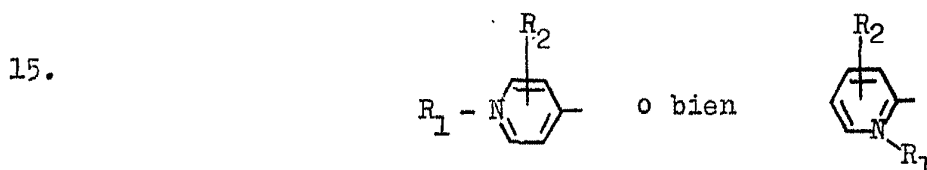
20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 3405/76 del 18 de Marzo de 1976.

1. Procedimiento para teñir material de papel en medio acuoso, caracterizado porque en su realizacion, se somete el material de papel a tratamiento con un preparado colorante acuoso que contiene por 95 a 30% en peso de agua, 5 a 70% en peso de a lo menos un colorante hidrosoluble de la fórmula



en la que

Py significa un radical piridílico de la fórmula



R_1 significa alquilo inferior (eventualmente substituído), alilo o bencilo,

R_2 significa hidrógeno, halógeno, metilo o etilo,

20. R_3 significa hidrógeno, metilo, etilo o fenilo,

R_4 significa hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituído) o alilo y

A^- significa un anión,

eventualmente en presencia de otros aditivos.

25. 2. Procedimiento según la reivindicacion 1, caracterizado por seleccionarse para el tratamiento un colorante de la fórmula I definida en la reivindicacion 1 en que

- R_1 significa alquilo inferior (eventualmente substituido por cloro, hidroxilo o ciano), alilo o bencilo,
- R_4 . significa hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituido por cloro, hidroxilo o ciano) o alilo y
5. Py, R_2, R_3 y A^- tienen el mismo significado que se les ha asignado en la reivindicación 1.
10. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque más selectivamente se elige para el tratamiento un colorante de la fórmula I indicada en la reivindicación 1 en que A^- significa halógeno, el grupo $ZnCl_3^-$ o un grupo de metosulfato, sulfato, nitrato, fosfato, formiato, acetato, haloacetato, cianoacetato o lactato.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por seleccionarse así mismo un colorante de la fórmula I indicada en la reivindicación 1 en que A^- significa cloro o bromo.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por seleccionarse también un colorante de la fórmula I indicada en la reivindicación 1 en que R_1 significa alquilo de 1 ó 2 átomos de carbono o beta-hidroxi-etilo.
25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por seleccionarse también un colorante de la fórmula I indicada en la reivindicación 1 en que R_2 significa hidrógeno o metilo.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por seleccionarse también un colorante de la fórmula I indicada en la reivindicación 1 en que R₃ significa hidrógeno o metilo.

5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por seleccionarse también un colorante de la fórmula I indicada en la reivindicación 1 en que R₄ significa hidrógeno o metilo.

10. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por elegirse más especialmente para el tratamiento un colorante de la fórmula I indicada en la reivindicación 1 en que

- R₁ significa metilo o hidroxietilo,
- R₂ significa hidrógeno,
- 15. R₃ significa hidrógeno o metilo,
- R₄ significa hidrógeno o metilo y
- A⁻ significa haluro o metosulfato.

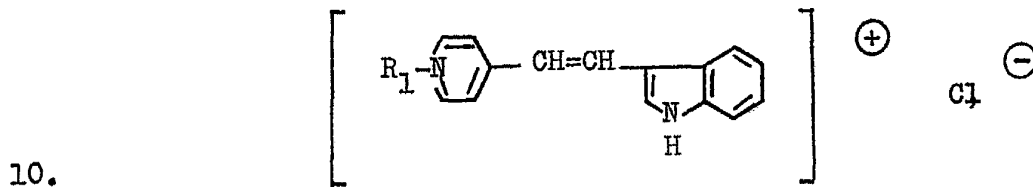
20. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque asimismo especialmente se elige un colorante de la fórmula I definida en la reivindicación 1 en que Py significa un radical piridílico de la fórmula



donde

R₁ y R₂ tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 1.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en una forma seleccionada de realización, la composición acuosa de tratamiento comprende por 75 a 40% en peso de agua, 25 a 60% en peso de un colorante de la fórmula I y especialmente con la estructura de la fórmula
- 5.



en la que

R_1 significa metilo o beta-hidroxietilo.

12. Procedimiento para teñir material de papel en medio acuoso.
- 15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 Marzo de 1977
p.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JESUS PICAZO