

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

CONCEDIDA

(Case 1-10862/BSG<sup>+</sup>)

**PATENTE DE INVENCION**

11	NUMERO	464968	10	AI
21	FECHA DE PRESENTACION			

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 56 408.9		13 Diciembre 1.976		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B; C11D / D06L; D06P		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE COLORANTES O ACLARADORES OPTICOS POBRES EN POLVILLO"

71	SOLICITANTE (ES)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Konrad Neumann, Dr. Ernst Schenkenberger, D. Friedrich Resch

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

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

**REGISTRADO**

UNE A. 4 MOD. 3108

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

DESCRIPCIÓN

=====

Objeto de este invento es un procedimiento para componer preparados pobres en polvillo, así como el preparado pobre en polvillo que se obtiene según este procedimiento y su empleo para la tinción o la aclaración óptica de materiales textiles.

5.

Se sabe que pueden secarse por pulverización suspensiones acuosas de colorantes. Sin embargo, los polvos de colorante así obtenidos tienden en parte todavía intensamente a desprender polvillo, lo que dificulta mucho el trabajo con estos colorantes y en consecuencia limita sus posibilidades de empleo. Se sabe además que para excluir este inconveniente es posible ligar el polvillo indeseado por adición ulterior de un aglutinante del polvo al colorante secado por pulverización. Pero ni siquiera la adición de grandes cantidades de aglutinante del polvo permite lograr en la mayoría de los casos una ligadura duradera del polvillo. En el curso de pocas semanas, del colorante no polvoriento se ha originado otra vez un colorante polvoriento.

10.

15.

20.

Ahora se ha descubierto que, sorprendentemente, se consigue una acción ligadora del polvillo que se mantiene inalterada durante varios meses si se seca por pulverización una suspensión acuosa que contenga a lo menos un colorante o aclarador óptico so-

25.

luble en agua y eventualmente otros aditivos y se mezcla a la suspensión acuosa, que contiene a lo menos un fijador y/o el producto secado por pulverización, un aglutinante del polvillo.

5. Los colorantes solubles en agua utilizables en el procedimiento de este invento son, por ejemplo, colorantes aniónicos, colorantes catiónicos, colorantes reactivos y colorantes complejos de metal, como los complejos 1:1 y 1:2 de cobre, de cromo o de cobalto. Desde el punto de vista químico se trata, por ejemplo, de colorantes nitro, monoazoicos, disazoicos, poliazoicos, estilbénicos, difenilmetánicos, trifenilmetánicos, quinoftalónicos, cumarínicos, acridínicos, antraquinónicos, estirílicos, oxacínicos, azometínicos o metínicos. Se logran resultados especialmente buenos con los colorantes catiónicos.
- 10.
- 15.

- En concepto de aclaradores ópticos entran asimismo en cuenta los de cualquier clase de aclaradores. Se trata, por ejemplo, de compuestos estilbénicos, como los derivados cianúricos del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o diestiril-bifenilos, de cumarinas, benzocumarinas, piracinas, pirazolinas, oxacinas, compuestos mono- o di-benzooxazolíflicos y compuestos mono- o di-bencimidazolíflicos, así como de imidas de ácido naftálico, derivados de naftotriazol y derivados de v-triazol.
- 20.
- 25.

Los colorantes o los aclaradores ópticos pueden utilizarse tanto en forma seca como en forma

de torta de prensa acuosa. En ocasiones es también posible usar directamente la mezcla reaccional de la síntesis de los colorantes o respectivamente de la síntesis de los aclaradores ópticos.

5. Los fijadores utilizables en el procedimiento de este invento deben reblandecerse o fundir en el intervalo de temperatura de 30 a 150° C y de preferencia deben ser solubles en agua. Entran en cuenta, por ejemplo: la urea, la hidratodextrosa, 10. la glucosa, la lactosa, la manita, la manosa, el neopentilglicol y el polietilenglicol de peso molecular superior a 3000. Se prefieren los compuestos de esta índole que contienen a lo menos cinco grupos de hidroxilo por molécula, como, por ejemplo, derivados 15. del azúcar como la dextrina o la sorbita o alcoholes poliméricos como el alcohol polivinílico. Estos fijadores se añaden a la suspensión acuosa en cantidad de 5 % en peso a lo menos, preferentemente 10 a 50 % en peso y en particular 30 % en peso, respecto al 20. producto final seco. Se utiliza de preferencia la sorbita en cantidad de 5 a 10 %. La cantidad máxima de fijador se determina aquí, entre otros aspectos, de acuerdo con el grado de dilución que se desee para el colorante.
25. Los fijadores pueden añadirse a la mezcla de colorante y agua o a la mezcla de aclarador y agua en forma sólida. Pero por la mejor acción el fijador se utiliza preferentemente en forma de solución acuosa.

En concepto de otros aditivos eventuales entran en consideración, por ejemplo, agentes de encabezamiento, como las sales inorgánicas, que a la temperatura del secado por pulverización no incurran en reacciones indeseadas con el colorante o el aclarador óptico y que no alteren gran cosa la estructura granular original de éstos. Se trata en este caso sobre todo de sales alcalinometálicas de ácidos inorgánicos fuertes, como el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido clorhídrico y también el ácido carbónico. Hallan empleo, por ejemplo, el mono-, di- y tri-fosfato sódico, el pirofosfato sódico, el cloruro sódico, el cloruro potásico, el hidrocarbonato sódico o el carbonato sódico y, de preferencia, el hidrosulfato sódico y, sobre todo, el sulfato sódico anhidro.

Como otros aditivos pueden añadirse aún a la suspensión acuosa dispersantes y estabilizadores contra las influencias oxidantes o reductoras, y también ácidos o bases o sustancias amortiguadoras, para establecer un índice determinado de pH.

En calidad de aglutinantes del polvillo son aptos, en dependencia del colorante o el aclarador óptico, los tensioactivos de naturaleza aniónica, catiónica y, sobre todo, no iónica. Estos tensioactivos deben ser, de preferencia, solubles en agua.

En concepto de tensioactivos no ionógenos entran en cuenta aquí sobre todo: las etanolamidas de ácido graso, como la dietanolamida de ácido oleico o la etanolamida de ácido de grasa de coco; las amidas de ácido graso, como la amida de ácido de grasa de coco; los polietilenglicoles de peso molecular 200 a 4000, preferentemente, y los productos de concensación con óxido de etileno de ácidos grasos (por ejemplo, ácido oleico o ricinólico) o alcoholes alifáticos (por ejemplo, octanol o alcohol decílico) o fenoles, eventualmente substituídos (por ejemplo, alquilfenol, como el nonilfenol). Pueden además tomarse en consideración los polimerizados mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno (llamados "polimerizados de bloque").

15. El aglutinante del polvillo se incluye en total en cantidades de 1 a 15 % en peso, y preferentemente de 5 a 10 % en peso, respecto al producto final seco.

20. El procedimiento conforme a este invento consiste en someter a un secado por pulverización una suspensión acuosa que contiene a lo menos un colorante o aclarador óptico soluble en agua y eventualmente otros aditivos; para ello es esencial que el producto final contenga una combinación del fijador que se ha definido y el aglutinante del polvillo. Esto se logra, 25. o bien agregando el aglutinante del polvillo antes del secado por pulverización a la suspensión acuosa, que contiene a lo menos un fijador, o bien mezclando

- el aglutinante del polvillo después del secado por pulverización al producto secado por pulverización. Pero también es posible combinar estas dos medidas, añadiendo a la suspensión acuosa una parte del aglutinante del polvillo y mezclando la parte restante al producto secado por pulverización.
- 5.

- Para colorantes o aclaradores ópticos que sean sensibles a la temperatura es además ventajoso emplear un secador de pulverización provisto de órgano pulverizador refrigerado, como se describe, por ejemplo, en la DOS 2.459.895.
- 10.

- Al producto secado por pulverización el aglutinante del polvillo se le añade preferentemente en forma líquida. Es ventajoso aplicar el aglutinante del polvillo al producto secado por pulverización mediante rociadura o aspersion, lo que se realiza, por ejemplo, en una mezcladora caldeable, que puede tener instaladas herramientas mezcladoras (mezcladora intensiva, mezcladora rápida, mezcladora-amasadora).
- 15.

- El aglutinante del polvillo puede entonces añadirse directamente después del secamiento por pulverización al producto secado por pulverización o agregarse a éste después del enfriamiento, para lo cual el aglutinante del polvillo ha de hallarse a una temperatura entre la del ambiente y, a lo sumo, el punto de ebullición del aglutinante del polvillo. De preferencia se calienta el aglutinante del polvillo a temperatura de unos 60 a 100° C y se aplica al producto secado por pulverización estando éste a temperatura
- 20.
- 25.

de unos 60 a 85° C.

- En una modalidad preferida de realización, se remueve bien una suspensión acuosa que contiene un colorante catiónico, dextrina y pequeñas cantidades de un aglutinante del polvillo, se la seca por pulverización y seguidamente se la rocía, estando el producto alrededor de 70° C, con más aglutinante del polvillo a unos 100° C; como aglutinante del polvillo se usa aquí un producto de condensación de nonilfenol y óxido de etileno.
- 5.
- 10.

- Por el procedimiento de este invento se obtienen preparados que son pobres en polvillo hasta exentos de polvillo y que conservan esta propiedad aún después de almacenamiento por muchos meses (por ejemplo, de 6 a 12 meses) a temperatura de -10° C hasta +50° C.
- 15.

Para determinar el comportamiento en cuanto a polvillo se realizó la prueba siguiente:

- Sobre un cilindro metálico de 500 cc de capacidad se coloca un embudo metálico de 10 cm de diámetro interior y un tubo de 15 mm de diámetro interior cuyo extremo inferior llega hasta el límite de los 200 cc del cilindro. Al nivel de los 400 cc del cilindro se fija un filtro redondo de papel (Schleicher & Schuell LS14), perforado, humedecido de modo que esté sólo moderadamente húmedo, pero no gotee. Luego se vierten rápidamente por el embudo 10 g de la sustancia en examen, se aguarda 3 minutos, se retira el embudo y se quita el filtro redondo de papel cortán-
- 20.
- 25.

dolo. Este filtro de papel se evalúa a continuación según la escala de 5 notas siguiente:

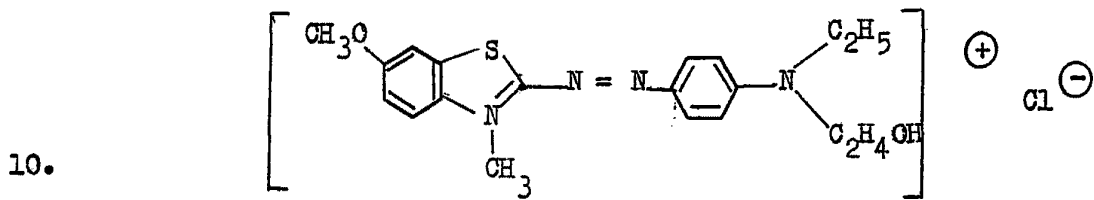
- 5: Nota 1 = muy pulverulento, si el filtro redondo de papel está fuertemente matizado hasta intensamente teñido
- 10: Nota 2 = bastante pulverulento, si el filtro redondo de papel está débilmente matizado
- 10: Nota 3 = moderadamente pulverulento, si en el filtro redondo de papel aparecen muchas manchas de color que se tocan en parte
- 10: Nota 4 = débilmente pulverulento, si en el filtro redondo de papel aparecen motas de colorante, pero no hay ninguna mancha coherente de color
- 15: Nota 5 = pobre en polvillo, si el filtro redondo de papel presenta tinción apenas visible o a lo sumo motas de color aisladas.

20: Los preparados obténibles en virtud de este invento hallan empleo para teñir y estampar o para aclarar ópticamente materiales que pueden ser teñidos o aclarados ópticamente con estas preparaciones, sobre todo materiales textiles.

25. En los ejemplos que siguen, aducidos para ilustración del invento, las partes significan partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

5. Se disuelven en 200 partes de agua 36 partes de dextrina y 10 partes de sulfato sódico y, agitando, se trata la solución con 100 partes de una torta de prensa húmeda que contiene 47 partes del colorante de la fórmula

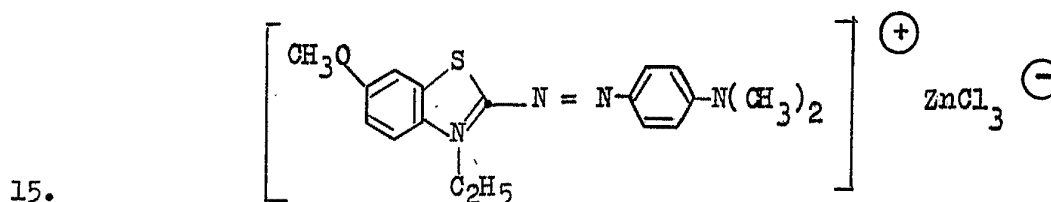


15. Se añaden luego 2 partes de un producto de condensación a base de 1 mol de nonilfenol y 9,5 moles de óxido de etileno, se ajusta la suspensión a pH de 4 a 4,5 con lejía acuosa al 10 % de sosa cáustica, se agita bien y se pulveriza en un secador de pulverización que contiene un órgano pulverizador refrigerado (según la DOS 2.459.895). Sobre el colorante así secado por pulverización se rocían a continuación, en una mezcladora intensiva caldeable cuya camisa calefactora está a temperatura de 60 a 80° C, 5 partes de un producto de condensación a base de 1 mol de nonilfenol y 9,5 moles de óxido de etileno, producto que ha sido calentado hasta 80 - 100° C. Después de la mixturación se obtiene un preparado colorante no polvoreante que presenta la nota de polvillo 5 y que aun después de 20. 6 meses de almacenamiento a 20° no manifiesta ninguna. 25. variación en el comportamiento del polvillo.

5% Si en lugar del producto de condensación a base de 1 mol de nonilfenol y 9,5 moles de óxido de etileno se emplea un nonilfenol con otro grado de etoxilación (por ejemplo, 12 moles de óxido de etileno), procediendo en lo demás de la misma manera se obtiene un preparado con propiedades igualmente buenas.

Ejemplo 2

10. Se disuelven en 140 partes de agua 44 partes de dextrina y, agitando, se trata la solución con 100 partes de una torta de prensa húmeda que contiene 47 partes del colorante de la fórmula



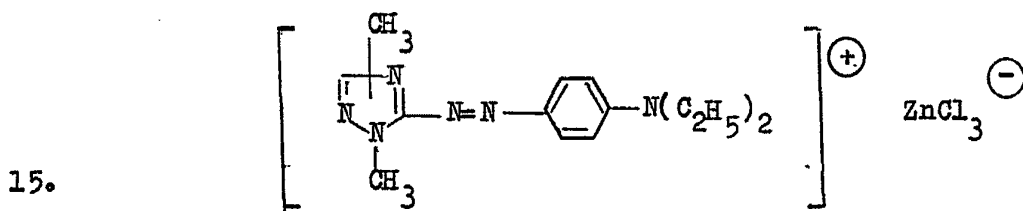
20% Se ajusta la suspensión a un índice de pH de 4 a 4,5, se agita bien y se pulveriza en un secador de pulverización que contiene un órgano pulverizador refrigerado (según la DOS 2.459.895). A continuación se rocía con 9 partes de un aglutinante del polvillo (producto de condensación a base de 1 mol de nonilfenol y 9,5 moles de óxido de etileno), en una mezcladora a 40 - 60° el colorante secado por pulverización. Se obtiene así un preparado colorante con la nota 5 de polvillo, el cual

25% no manifiesta ninguna variación en el comportamiento del polvillo aun después de 6 meses de almacenamiento a 20°.

5% Si procediendo de la misma manera se usan, en vez de las 44 partes de dextrina, 12 partes de sulfato sódico, se obtiene un colorante que después de la adición de 6 partes del aglutinante del polvillo mencionado antes tiene ligado el polvillo (nota de polvillo 5).

Ejemplo 3

10% Se mezclan conjuntamente 34 partes de dextrina, 7 partes de sulfato sódico, 5 partes de agua y 86 partes de una torta de prensa húmeda que contiene 52 partes del colorante de la fórmula



20% De esta pasta tenaz se prepara por adición de 160 partes de agua y agitación una suspensión flúida que, después de ajustar el índice de pH a 4,5, se pulveriza en un secador de pulverización que contiene un órgano pulverizador refrigerado (según la DOS 2.459.895). A continuación el colorante así secado por pulverización se rocía con 7 partes de un producto de condensación a base de 1 mol de nonilfenol y 9,5 moles de óxido de etileno, en una mezcladora intensiva y a unos 80°.

25. Se obtiene así un preparado colorante pobre en polvillo (nota 5), que aun después de 10 meses

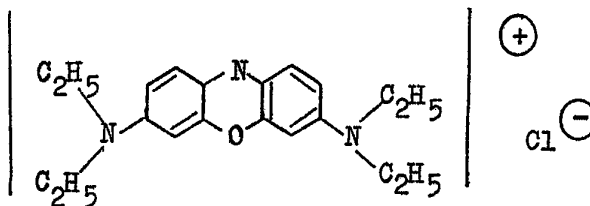
de almacenamiento a 25° no manifiesta ninguna variación en el comportamiento en cuanto al polvillo.

5. Si en vez de 34 partes de dextrina se emplean las mismas partes de sorbita, de alcohol polivinílico de peso molecular 4000, de neopentilglicol o de hidratodextrosa, procediendo en lo demás de la misma manera, se obtiene un preparado colorante con propiedades igualmente buenas de comportamiento del polvillo.

10.

Ejemplo 4

15. A 70 partes de agua se añaden 10 partes del producto de la condensación de 1 mol de nonilfenol y 9,5 moles de óxido de etileno, 31 partes de dextrina y 115 partes de una torta de prensa húmeda que contiene 59 partes del colorante de la fórmula



20.

A continuación se ajusta a pH de 4,5 la suspensión obtenida, se la remueve y se la seca en un secador de pulverización.

25.

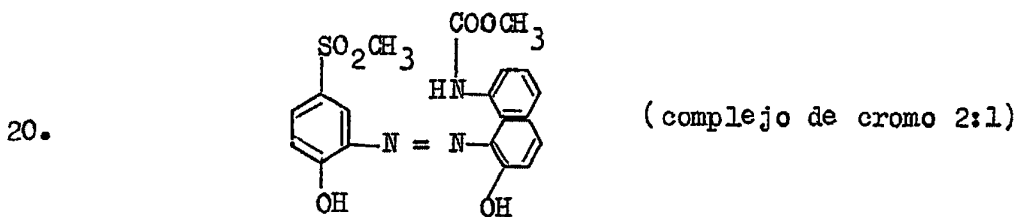
Se obtiene así un colorante de polvillo ligado (nota 5), que aun después de 6 meses de almacenamiento manifiesta el mismo comportamiento en el aspecto del polvillo.

5. Si en lugar del producto de condensación citado antes se emplean las mismas proporciones de un producto de condensación de 1 mol de ácido ricinólico y 15 moles de óxido de etileno, o de polietilenglicol de peso molecular 200 a 4000, o de dietanolamida de ácido oleico, procediendo en lo demás de la misma manera que antes se obtiene un colorante con ligadura igualmente buena del polvillo.

10. Si se actúa de la manera que se ha descrito antes pero añadiendo antes del secamiento por pulverización 4 a 5 partes solamente del respectivo aglutinante del polvillo y agregando las 5 a 6 partes restantes al colorante secado por pulverización, se obtienen productos con la misma ligazón del polvillo.

15. Ejemplo 5

Se remueven con 10 partes de sorbita y 100 partes de agua 90 partes del colorante seco de la fórmula



25. de la composición corriente en el comercio. Se seca luego por pulverización esta suspensión y el colorante se precipita así con 4,8 % de humedad residual.

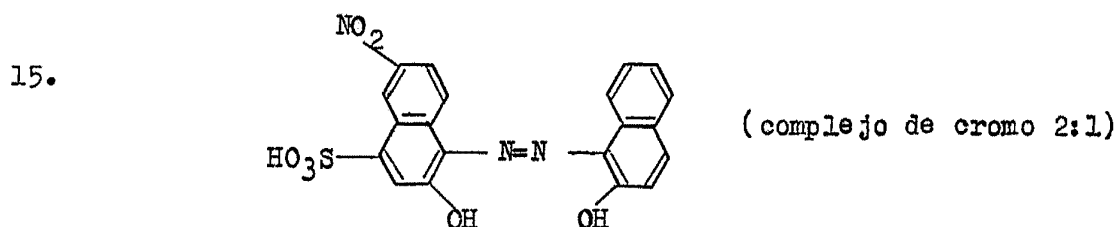
A continuación se mezcla a la temperatura del ambiente con 5 partes de un producto de condensa-

ción de nonilfenol y 7 moles de óxido de etileno el colorante secado por pulverización. Se precipita entonces un preparado de polvillo ligado que se mantiene así durante 6 meses a lo menos.

5. Se consigue un producto con el polvillo igualmente bien ligado si antes del secamiento por pulverización se añaden a la suspensión que se ha indicado 10 partes de polietilenglicol de peso molecular 4000 y luego se seca por pulverización.

10. Ejemplo 6

Se disuelven en 30 partes de agua 15 partes de dextrina y se mezcla la solución con 320 partes de una torta de prensa húmeda que contiene 78 partes del colorante de la fórmula



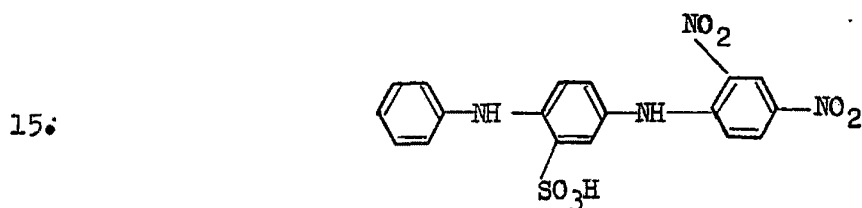
20. Se ajusta el pH de la suspensión a 5,0 - 5,5 y se añaden luego 7 partes del producto de la condensación de nonilfenol con 9,5 moles de óxido de etileno. Por último, se seca por aspersion en un secador de pulverización.

25. Se obtiene así un preparado colorante con la nota de polvillo 4-5, el cual no manifiesta ninguna alteración en el comportamiento del polvillo aun después de 6 meses de almacenamiento a 25°.

Si se actúa de la manera descrita antes pero empleando, en vez de 7 partes del producto de condensación que se ha indicado, las mismas partes de éter poliglicólico de alcohol estearílico o de una mezcla de trihidroxiethylsulfato de laurilo y dihidroxiethyl-laurinamida, se obtienen preparados con ligazón del polvillo igualmente buena.

Ejemplo 7

Se disuelven en 100 partes de agua 30 partes de dextrina y se mezcla esta solución con 140 partes de una torta de prensa húmeda que contiene 65 partes del colorante de la fórmula



20:

Se ajusta la suspensión a pH de 7,0 - 7,5 y se la seca en un secador de pulverización. El colorante así secado por pulverización se rocía a continuación con 5 partes del producto de la condensación de nonilfenol con 9,5 moles de óxido de etileno, en una mezcladora a 30 - 40°. Se obtiene un preparado colorante con la nota de polvillo 4-5.

## N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la obtención de composiciones de colorantes o aclaradores ópticos pobres en polvillo, esencialmente por secado mediante pulverización de una suspensión acuosa que contiene el colorante o el aclarador óptico soluble en agua y eventualmente otros aditivos, caracterizado porque comprende, en una primera fase
5. tratar en suspensión acuosa el producto, colorante o aclarador óptico, con una proporción del 5% a lo menos, preferentemente del 10 al 50% en peso y en particular el 30% en peso, respecto al producto final seco resultante del proceso, de un fijador que contiene preferentemente 5 grupos
10. de hidroxilo a lo menos por molécula y, seguidamente ajustar el pH de la suspensión resultante a valores comprendidos entre 4 y 7,5, en función al tipo de colorante o aclarador óptico en tratamiento por acción de una solución básica y, eventualmente, un tampón; secarse, en una
15. segunda fase del proceso, por pulverización, la suspensión acuosa antes formada y, a continuación, la suspensión acuosa y/o el producto secado tratarlo por pulverización con 1 al 15% en peso, particularmente del 5 al 10% en peso, respecto al producto final seco resultante del proceso, de un aglutinante tensioactivo no ionógeno verificándose el tratamiento con el aglutinante, si éste se añade al producto secado
20. por pulverización, preferentemente por rociadura o aspersión del aglutinante calentado a 50°-100°C sobre el producto secado por pulverización, calentado a su vez aproximada-
- 25.

mente a 60°-85°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se prefiere como colorante de partida para la realización del proceso, un colorante catiónico en forma de torta de prensa húmeda.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se prefiere como fijador para el tratamiento en la primera fase del proceso, un compuesto polihidroxílico, como la dextrina, la sorbita o el alcohol polivinílico.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se selecciona como aglutinante para el tratamiento del polvillo en la segunda etapa del proceso un producto de condensación de un alcohol alifático, ó de un alquilfenol, ó de un ácido graso con óxido de etileno, u opcionalmente polietilenglicoles, amidas de ácido graso o etanolamidas de ácido graso.
5. Procedimiento para la obtención de composiciones de colorantes o aclaradores ópticos pobres en polvillo.
- 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 12 Diciembre de 1977  
p.a.

JAIMÉ ISERN  
p. p.

  
Firmado: JESUS PICAZO