



268573

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TINTAS PARA LA IMPRESION OFFSET Y DE LAS RESINAS DE FORMAL APROPIADAS PARA ELLA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a tintas para impresión offset, a las resinas de formal apropiadas para ellas y al procedimiento para su preparación.

5. A causa de la brillantez de los matices, en la impresión llamada "offset" se emplean como tintas de imprimir soluciones alcohólicas de colorantes básicos a los que, para mejorar las propiedades de solidez de las impresiones frente a la humedad, se agrega tanino en calidad de fijador. Como para este objeto el tanino no se halla en todas partes en cantidad y calidad suficientes, existe la necesidad de subs-
- 10.



238573

tituirlo en forma equiparable por productos sintéticos derivados de materiales de partida fáciles de obtener técnicamente.

- Ahora se ha descubierto que se obtienen tintas para impresión offset que cumplen todas las exigencias técnicas si a las soluciones alcohólicas usuales de colorantes básicos se añaden como fijador resinas solubles en alcohol, las cuales se preparan de la manera siguiente:
- 5.

- Se hace reaccionar un monofenol fácil de dimetilolar o una mezcla de monofenoles fáciles de dimetilolar, en medio alcalino acuoso y a la temperatura apropiada, por lo general ligeramente elevada, con más de un equivalente y menos de dos equivalentes de formaldehído y se condensa el producto de reacción aislado, a temperaturas superiores a 100°C, de preferencia de 120 a 140°C, de una sola vez o gradualmente, con 0,5 a 0,75 equivalentes de compuestos fenólicos metilolables, constituidos por alquilfenoles con 5 átomos por lo menos de alquilcarbono y por ácidos hidroxibencencarboxílicos en la proporción molecular de 1 a 1 hasta 2,5.
- 10.
- 15.

- En calidad de hidroxibencenos fáciles de dimetilolar entran en consideración los que en sus posiciones orto y para respecto al grupo hidroxilo tienen por lo menos dos insubstituidas. Por lo demás, pueden estar substituidos por substituyentes no ionógenos, como halógeno, grupos alquilo o grupos alcoxi. Son utilizables en particular los homólogos metílicos del fenol y sus mezclas, y sumamente favorable y por lo tanto preferido es el orto-cresol. Como medio acuoso alcalino en el que se lleva a cabo la condensación con el formaldehído, se emplean soluciones acuosas concentradas de hidróxidos alcalinos, en cantidades más o menos equivalentes a los
- 20.
- 25.
- 30.



283573

- grupos hidroxilo fenólicos o en todo caso en exceso moderado. La temperatura y el tiempo de condensación dependen de la capacidad de reacción de los fenoles empleados; las temperaturas de 20°C a 80°C, de preferencia de 40°C a 60°C, y los tiempos de reacción de algunas horas resultan adecuados. El formaldehído se emplea convenientemente en forma de las soluciones acuosas concentradas que son corrientes en el comercio y la cantidad importa (en relación al fenol dimetilolable) 1,2 a 1,8, y de preferencia alrededor de 1,5, equivalentes. El aislamiento del producto de condensación de formaldehído de la primera etapa se lleva a cabo convenientemente por neutralización de la mezcla reaccional hasta pH 7 con un ácido mineral fuerte, como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, en cuyo caso los compuestos metilólicos formados se presentan en forma de aceites o masas cerosas fáciles de segregar, que se separan de la lejía madre acuosa por decantación. Eventualmente, las lejías madres acuosas pueden extraerse todavía con disolventes orgánicos, como el éter o la butanona-2, y los extractos reunirse con el producto principal después de la destilación de los disolventes orgánicos.
- La condensación ulterior se lleva a cabo en fusión a temperatura superior a 100°C, y de preferencia de 120 a 140°C.
- En calidad de alquifenoles se emplean compuestos fáciles de metilolar, de preferencia los que tienen dos posiciones insustituídas en orto y para respecto al grupo hidroxilo. De preferencia los átomos de alquilcarbono forman un solo sustituyente, y es ventajoso que éste presente de 8 a 15 átomos de carbono. Se puede emplear, por ejemplo,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

268573



octilfenol, nonilfenol o dodecilfenol y, eventualmente, también amilfenol terciario.

5. En calidad de ácidos hidroxibencencarboxílicos entran en consideración en primer término los ácidos salicílicos. Pero también se pueden utilizar eventualmente los ácidos cresotínicos, los ácidos salicílicos substituídos por halógeno o los ácidos p-hidroxibenzoicos con una posición libre, por lo menos, en orto o para respecto al grupo hidroxilo.

10. La proporción molecular de alquilfenol a ácido hidroxibencencarboxílico es, ventajosamente, de 1 a 2, pero no obstante puede variar también dentro del cuadro de la definición.

15. Es conveniente condensar la mezcla de los componentes en fusión durante algunas horas a temperatura de 120-130°C aproximadamente hasta que se termine prácticamente la disociación de agua. El alquilfenol arrastrado por el vapor se devuelve otra vez a la masa en fusión. En ocasiones es conveniente librar al final el producto de condensación del alquilfenol excedente no condensado, mediante la inyección de vapor.

20. La fusión de la resina formal intermediaria se puede también condensar ulteriormente de modo consecutivo, en el orden de sucesión que se quiera, con el alquilfenol y el ácido hidroxibencencarboxílico; sin embargo, el procedimiento del crisol único es más ventajoso.

25. Una modificación del procedimiento que acaba de describirse para la preparación de las resinas de formal consiste en efectuar simultáneamente la condensación de monofenol, formaldehído, alquilfenol y ácido hidroxiben-

30.

268573



- cencarboxílico, en cuyo caso se condensa en medio ácido acuoso. Las proporciones cuantitativas siguen siendo entonces las mismas, a saber, por mol de monofenol dimetilolable más de un equivalente y menos de dos equivalentes de formaldehído y 0,5 a 0,75 equivalentes de compuestos fenólicos metilolables, constituidos por alquilfenoles con 5 átomos por lo menos de alquilcarbono y por ácidos hidroxibencencarboxílicos en la proporción molecular de 1 a 1 hasta 2,5. La mezcla de los componentes se calienta a 90-110° durante
5. 5 a 20 horas, para terminar la condensación, y de preferencia a 95-105° durante 7 a 15 horas. También en este caso se emplea el formaldehído en forma de solución acuosa concentrada. El ácido hidroxibencencarboxílico empleado basta en principio para asegurar el necesario medio ácido, pero para
10. acelerar la condensación se trabaja con ventaja en presencia de un catalizador ácido, como por ejemplo el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido oxálico, el ácido fórmico, el ácido acético o el ácido láctico. El aislamiento de la resina sebácea obtenida se efectúa convenientemente por evaporación del agua a 110-120° C, en cuyo
15. caso se arrastran previamente por lavado los ácidos inorgánicos que puedan estar presentes.
20. Los productos de condensación así preparados se solidifican al enfriarse, dando resinas vídrias, pulverizables, que cuando se emplean materiales de partida no teñidos presentan coloración débilmente amarillenta hasta, a lo sumo, débilmente pardusca. Son facilísimamente solubles en etanol, se disuelven bien asimismo en metanol, isopropanol, butanol, éter glicolmonometílico y éter glicolmonoetilico,
25. en acetato de etilo, acetato de butilo, acetona y metil-etil-
- 30.



268573

- cetona. En el alcohol son solubles hasta el 50% y por lo tanto se prestan admirablemente para la preparación de tintas para la impresión offset con soluciones alcohólicas de colorantes básicos. Para preparar dichas tintas se disuelven,
5. por ejemplo, 10 partes de colorante básico, como Auramin 000, Rhodamin B, violeta cristal, azul victoria B o verde malaquita, y 20 partes de una resina de formal conforme a este invento en 70 partes de etanol. Las impresiones logradas con tintas de esta clase sobre hojas de aluminio y papel celulósico se distinguen por una excelente solidez frente al
10. agua y alcanzan o superan en este aspecto a las propiedades de solidez de las impresiones hechas con empleo de tanino. Las tintas de imprimir preparadas con las resinas de formal a que se refiere este invento son además muy estables, no
15. muestran ninguna tendencia a la floculación o a la precipitación de grumos gomosos, no dejan en los recipientes de colorante manchas difíciles de quitar (orillos de color) y cuando se las guarda en recipientes de hojalata no ocasionan corrosión apreciable. Las impresiones obtenidas con
20. las tintas de este invento poseen una impecable pureza de matiz.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el invento. En tanto que no se indique expresamente otra cosa, las partes significan en ellos partes en peso.

25. Las temperaturas están registradas en grados Celsius. Las partes en peso se refieren a los volúmenes como los kilogramos a los litros.

E J E M P L O 1.

30. Se mezclan 108 partes de o-cresol, 200 partes de agua y 147 partes de lejía sódica al 30%. A temperatura

268573



- de 60° se añaden 145 partes de solución de formaldehído al 37%. Después de 5 horas de condensación a 60°, se neutraliza con ácido sulfúrico al 40% y se separa el aceite precipitado. Se extrae con éter la fase acuosa y el aceite que queda después de evaporar el éter se añade a la masa principal. El aceite total se calienta durante 6 horas a 135° junto con 76 partes de ácido o-cresotínico y 55 partes de nonilfenol, con lo que vuelve a reponerse el alquilfenol arrastrado al principio con el vapor de agua. Después de la evaporación completa del agua, se presenta una resina que solidifica en forma vidriosa.

- Para preparar una tinta de imprimir se disuelven 1 parte de Auramin 000 y 2,5 partes de la resina anterior en 6,5 partes de alcohol etílico. Con esta tinta se obtienen sobre hojas de aluminio impresiones amarillas muy nítidas y resistentes a la mojadura.

E J E M P L O 2.

- Se mezclan 54 partes de p-cresol, 54 partes de o-cresol, 200 partes de agua y 160 partes de lejía sódica al 30%. Se añaden 122 partes de formaldehído al 37% y se agita la mezcla a 40° durante 10 horas. Después de neutralizar con ácido clorhídrico, el aceite obtenido se condensa a 125°, durante 10 horas, con 34,5 partes de ácido salicílico y 55 partes de nonilfenol. Por tratamiento con vapor de agua se eliminan los vestigios de alquilfenol todavía presentes. A continuación se elabora el agua hasta que la resina se solidifica en frío en forma vidriosa.

- Se obtiene una tintura de imprimir apropiada disolviendo 1 parte de azul victoria B concentrado y 1 parte de resina en 8 partes de alcohol etílico. Las impresiones pro-

268573



ducidas con esta tinta sobre hojas de aluminio son extraordinariamente resistentes a la mojadura.

E J E M P L O 3.

5. Se mezclan 108 partes de o-cresol, 100 partes de agua y 147 partes de lejía sódica al 30%. Después de añadir 98 partes de formaldehído al 37%, se agita la mezcla a 70° durante 10 horas. El aceite que se obtiene por neutralización con ácido sulfúrico al 40% se condensa ulteriormente a 140° con 57 partes de ácido salicílico y 29,5 partes de amilfenol.

10. Al cabo de 5 horas de condensación, se trata con vapor de agua y a continuación se deshidrata a 120° y removiendo: resulta una resina de dureza elástica.

15. 2 partes de esta resina se disuelven con 1 parte de Rhodamin B extra y 7 partes de alcohol etílico para formar una tinta de imprimir. Con ella se obtienen sobre papel de celulosa impresiones rojas puras y resistentes a la mojadura.

E J E M P L O 4.

20. Se mezclan 108 partes de o-cresol, 100 partes de agua y 147 partes de lejía sódica al 30%. A temperatura de 50° se añaden 129 partes de formaldehído al 37% y se agita la mezcla a 50° durante 3 horas. Por neutralización con ácido clorhídrico técnico se precipita un aceite fácil de separar. La cantidad de aceite precipitada se condensa a 125° junto con 57 partes de

25. ácido o-hidroxibenzoico y 50 partes de nonilfenol hasta que se origina una resina viscosa. El tratamiento ulterior se efectúa como en el ejemplo precedente.

30. En una mezcla de 3 partes de éter monometílico de glicol y 3,6 partes de alcohol etílico se disuelven 1 parte de cloruro de 5-(4'-dietilamino-fenilazo)-1-metil-1,2,3-triazolio y



2,4 partes de resina. Se obtiene una tinta de imprimir que sobre papel revestido de aluminio da impresiones rojas, puras, sólidas a la mojadura.

E J E M P L O 5.

5. Se mezclan 108 partes de mezcla técnica de cresol, 100 partes de agua y 140 partes de lejía sódica al 30%. A 55°, se añaden 142 partes de formaldehído al 37%. Se mantiene la mezcla a 55° durante 3 horas y a continuación se la neutraliza con ácido clorhídrico. El aceite que se precipita
10. se mezcla con 50 partes de ácido p-hidroxibenzoico y se condensa durante 1 hora a 125°. Luego se añaden todavía 50 partes de nonilfenol y se condensa a la misma temperatura durante 5 horas más. La elaboración final se realiza como en el ejemplo 3. Se obtiene una resina amarillenta, quebradiza.
15. Se disuelven en 7,4 partes de alcohol etílico 1 parte de verde malaquita y 1,6 partes de resina. Con esta tinta de imprimir se obtienen sobre hojas de aluminio impresiones verdes, puras, sólidas a la mojadura.

E J E M P L O 6.

20. Se mezclan 54 partes de o-cresol, 66 partes de p-clorofenol, 100 partes de agua y 140 partes de lejía sódica al 30%. Después de añadir 125 partes de formaldehído al 37%, se agita la mezcla a 55° durante 3 horas. A continuación se neutraliza con ácido clorhídrico y el aceite precipitado se mezcla con 50 partes de ácido salicílico y
25. 60 partes de pentadecilfenol. Se calienta la mezcla a 105° durante 3 horas y luego se la trata con vapor de agua hasta que ya no se destilan más fenoles volátiles. Seguidamente se evapora el agua a 120° hasta que la resina se solidifica en frío.
- 30.



3573

La solución de 1,6 partes de la resina anterior y 1 parte de violeta cristal en 7 partes de alcohol etílico da una tinta de imprimir que produce sobre papel de celulosa impresiones puras de color violeta, sólidas a la mojadura.

5. E J E M P L O 7.

Al producto reaccional oleoso obtenido según el ejemplo 6 después de la neutralización, se mezclan 11 partes de amilfenol y 80 partes de ácido 5-clorosalicílico. Se calienta la mezcla a 110° durante 5 horas y a continuación se la acaba como en el ejemplo 6. Se obtiene una resina frágil, de color rojizo.

Dos partes de la resina anterior y 1 parte de Rhodamin 6 GDN se disuelven en 7 partes de alcohol etílico. Esta tinta de imprimir da sobre hojas de aluminio impresiones de buena resistencia a la mojadura.

15. E J E M P L O 8.

Se mezclan íntimamente 84 partes de p-cresol, 40 partes de octilfenol, 80 partes de ácido o-cresotínico y 110 partes de formaldehído al 37% y seguidamente se añaden todavía 4 partes de ácido oxálico. Se calienta esta mezcla a 95-100° y se la mantiene en reflujo a esta temperatura durante 10 horas. Transcurrido este tiempo, junto a una fase acuosa se ha originado una resina viscosa. Por aumento lento de la temperatura hasta 110-120° se evapora el agua hasta que la resina remanente se solidifica en frío.

Dos partes de esta resina se disuelven con 1 parte de Rhodamin B extra y 7 partes de alcohol etílico para formar una tinta de imprimir. Con ella se obtienen sobre hojas de aluminio impresiones resistentes a la mojadura.

30. Se llega a una resina dotada prácticamente de las

208573



mismas propiedades si en este ejemplo se reemplazan las 40 partes de octilfenol por 60 partes de pentadecilfenol.

E J E M P L O 9.

5. Se mezclan 42 partes de o-cresol, 42 partes de p-metoxifenol, 40 partes de nonilfenol y 46 partes de ácido salicílico. Después de añadir 2 partes de ácido fórmico y 90 partes de formaldehído al 37%, se calienta la mezcla hasta 97° y se la agita a esta temperatura durante 12 horas. Después de evaporar el agua a 110-120°, queda una resina viscosa, que
10. solidifica en frío a forma quebradiza.

Para preparar una tinta de imprimir, se disuelven 2 partes de esta resina con 1 parte de verde malaquita en 7 partes de alcohol etílico. Con esa tinta se obtienen sobre papel de celulosa impresiones verdes, puras y resistentes a la mojadura.
15.

E J E M P L O 10.

Se mezclan íntimamente 86 partes de o-cresol, 40 partes de nonilfenol, 46 partes de ácido salicílico, 102 partes de formaldehído al 37% y 6 partes de ácido clorhídrico concentrado. A continuación se calienta el todo a 95-100° y se mantiene esta mezcla en reflujo durante 5 horas. Para eliminar el ácido clorhídrico se hierve con agua por dos veces la resina viscosa que se ha originado. Después de separar la capa acuosa, se calienta a 110° la resina que
20. queda, evaporando el agua hasta que la resina se solidifica con el enfriamiento.
25.

Si se disuelven 1,7 partes de esta resina y 1 parte de azul victoria B concentrado en 7 partes de alcohol etílico, se obtiene una tinta de imprimir que produce sobre
30. hojas de aluminio impresiones de excelente solidez a la moja-



268573

dura.

E J E M P L O 11.

Se mezclan 94 partes de fenol, 98 partes de ácido o-cresotínico, 20 partes de amilfenol, 112 partes de formaldehido al 37% y 5 partes de ácido acético al 80% y se calienta el todo en reflujo. Al cabo de 15 horas de ebullición, se somete toda la masa reaccional a destilación con vapor de agua, hasta que ya no se arrastran en el destilado cuerpos fenólicos. Después de separar la fase acuosa, se elimina el agua de la resina remanente por calentamiento a 100-120°.

Dos partes de esta resina y 1 parte de Rhodamin B extra, se disuelven en 7 partes de alcohol etílico. Con esta tinta se obtienen sobre hojas de aluminio impresiones rojas, puras y sólidas a la mojadura.

268573



N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento para la preparación de tintas para la impresión offset y de las resinas de formal apropiadas para ella, caracterizado por el hecho de que se añaden a las soluciones alcohólicas de colorantes básicos, en calidad de fijador, resinas solubles en alcohol que se obtienen si se hace reaccionar un monofenol dimetilolable o una mezcla de monofenoles dimetilolables, en medio acuoso
10. alcalino y a temperatura elevada, con más de un equivalente y menos de dos equivalentes de formaldehído y el producto de condensación obtenido y aislado se condensa ulteriormente, de una vez o por etapas, a temperaturas superiores a 100°C, con 0,5 a 0,75 equivalentes de compuestos fenólicos metilolables
15. constituidos por alquifenoles con 5 átomos por lo menos de alquilcarbono y por ácidos hidroxibencencarboxílicos en la relación molecular de 1 a 1 hasta 2,5, o bien si se condensan simultáneamente estos compuestos a temperaturas de 90 a 110°C, durante varias horas, en la proporción
20. cuantitativa anterior y en medio ácido-acuoso.

25. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea una resina de formal que se obtiene por condensación de un monofenol dimetilolable con alrededor de 1,5 equivalentes de formaldehído y con 0,5 a 0,75 equivalentes de la mezcla constituida por alquilfenol con 8 a 15 átomos de alquilcarbono y por ácido o-hidroxibencencarboxílico,

268573



en la proporción molecular aproximada de 1 a 2.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se emplea o-cresol en calidad de fenol dimetilolable.

5. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se emplea ácido salicílico en calidad de ácido hidroxibencencarboxílico, y nonilfenol en calidad de alquifenol.

10. 5. Procedimiento para la preparación de resinas de formal para tintas de impresión offset, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un monofenol dimetilolable o una mezcla de monofenoles dimetilolables en medio acuosoalcalino, a temperatura elevada, con más de un equivalente y menos de dos equivalentes de formaldehído, y el producto de condensación que se obtiene, una vez aislado, se condensa ulteriormente a temperaturas superiores a 100°, simultáneamente o por etapas, con 0,5 a 0,75 equivalentes de compuestos fenólicos metilolables, constituidos por alquifenoles con 5 átomos de alquilarbono por lo menos y ácido hidroxibencencarboxílico en la proporción molecular de 1:1 hasta 2,5, o bien por el hecho de que se condensan simultáneamente estos compuestos, en la proporción cuantitativa anterior, en medio ácido acuoso y a temperaturas de 90 a 110°C, durante varias horas.

20. 6. Procedimiento para la preparación de tintas para la impresión offset y de las resinas de formal apropiadas para ella.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

30.

Madrid, a 23 de junio de 1.961.

p. a.

JAIÑE JOSEAN MARRILLAS
P.F.