

PATENTE DE INVENCION

=====

282548

I.C.I. Case No. D. 15460



Memoria Descriptiva

sobre:

"Perfeccionamientos en los métodos de coloración".

Solicitante:

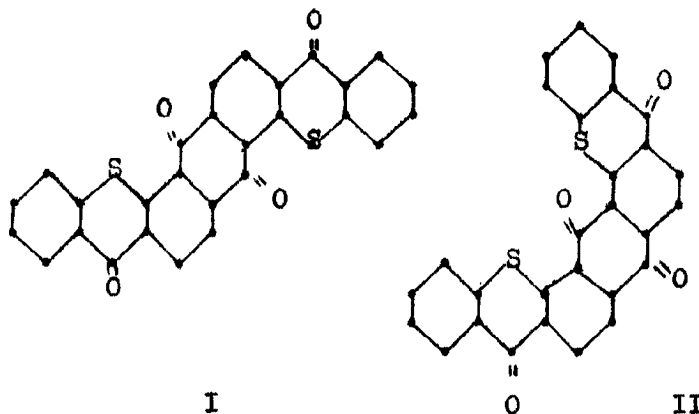
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a pigmentos y al empleo de éstos para la coloración de medios orgánicos de elevado peso molecular.

Las antraquinonas-bis-tiacremonas de las fórmulas I y II, son compuestos conocidos que se han



descrito por Ullmann en *Berichte Der Deutsche Chemischen Gesellschaft*, 1.911, vol. 44 pag. 3130 y 3131, y la primera se describe también en la Memoria de la Patente alemana número 238.983.



5. Se ha observado que los compuestos de la fórmula I o de la fórmula II, en forma finamente dividida son valiosos como pigmentos para la coloración de los productos orgánicos de peso molecular elevado.
10. De acuerdo con este invento, se proporcionan pigmentos y composiciones pigmentarias constituidas por, o que contienen, uno o más de los compuestos antraquinona-(1,2-b;5,6-b') y (1,2-b; 8,7-b')-bis-triacromona que tienen una extensión superficial de, como mínimo, 10 m². por gramo.
15. Los pigmentos de este invento pueden obtenerse, partiendo de las antraquinonas-(1,2-b; 5,6-b') y (1,2-b; 8,7-b')-bis-triacromonas cristalinas conocidas, por métodos conocidos en la técnica para obtener pigmentos finamente divididos, por ejemplo por empaste con ácido y molturación con sal. Otras substancias que pueden hallarse presentes en las composiciones de pigmentos a que este
- 20.

282548 16 NOV.



-3-

invento se refiere, comprenden otros pigmentos, resina y agentes de superficie activa, tales como aceite de pino y metano-beta-disulfonato de disodio-dinaftilo.

Este invento comprende también el empleo

5. de antraquinona-(1,2-b; 5,6-b') y (1,2-b; 8,7-b')-bis-triacromonas que tengan una extensión superficial de - por lo menos 10 m²/g. como pigmento para la coloración de productos orgánicos de elevado peso molecular.

La denominación "productos orgánicos de -

10. elevado peso molecular" puede comprender composiciones de revestimiento, por ejemplo pinturas, lacas, barnices y tintas de impresión; plásticos, por ejemplo cloruro de polivinilo, poliestireno, acetato de celulosa y polietileno, y materiales formadores de fibras, por

15. ejemplo viscosa; poliésteres tales como tereftalato de polietileno; poliamidas tales como polihexametileno - adipamida, y poliolefinas tales como polipropileno. - Los materiales principales empleados en estos productos son polímeros y copolímeros sintéticos y todos es

20. tos materiales pueden colorearse en la masa por incorporación de la antraquinona-bis-triacromona finamente dividida, de acuerdo con técnicas conocidas para la - incorporación de pigmentos. El material de masa coloreada, puede convertirse luego en su forma final. Así,

25. por ejemplo, puede aplicarse una composición coloreada de revestimiento a una superficie, por brocha, inmersión o pulverización y dejarse que se endurezca; una - composición coloreada formadora de fibras, puede hilar se en forma de filamentos, y un material plástico coloreado puede moldearse, fundirse o expulsarse en forma

30.

282548

-4-

16 NOV.



de artículos macizos.

5. Cuando se usan para colorear estos productos orgánicos, los pigmentos de este invento tienen buenas propiedades de resistencia, por ejemplo a los disolventes y al calor y especialmente tienen una resistencia excelente a la luz y al cambio expuestos a los agentes atmosféricos. La antraquinona-(1,2-b; 5,6-b')-bis-tiacromona dá tonalidades amarillentas rojizas brillantes de gran belleza y definición, y la provisión de esta substancia, hasta ahora una curiosidad académica, en forma pigmentaria, es una contribución valiosa a la técnica de la coloración.
- 10.

15. Este invento, se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que las partes son ponderales.

20. EJEMPLO 1 - Se carga un molino de bolas con 800 partes de bolas de acero, 80 partes de clavos de hierro, 30 partes de cloruro sódico seco y 2 partes de antraquinona-(1,2-b; 5,6-b')-bis-tiacromona. El molino se hace girar a unas 120 r.p.m. durante 48 horas. La mezcla se separa de las bolas y los clavos, se agita con 300 partes de agua y 15 partes de ácido sulfúrico concentrado, y la suspensión se calienta de 90 a 95°C durante 30 minutos para disolver los vestigios de hierro. La suspensión se filtra a continuación y el pigmento se lava, para eliminar todo el ácido, con agua caliente. La torta húmeda del filtro se mezcla íntimamente con
- 25.
30. 0,2 parte de aceite de pino y 0,1 parte de amoníaco

282548 16 NOV

-5-



acuoso (peso específico 0,88) y se seca a 40°C. Se obtiene un pigmento rojo amarillento brillante con una extensión superficial de 20 m²/g. medido por el método de absorción de nitrógeno de Emmet.

5. El pigmento es adecuado para incorporarse en pinturas, lacas, barnices, esmaltes al fuego y tintas de impresión y proporciona revestimientos superficiales de tonos rojos brillantes de resistencia extremadamente buena para los disolventes, el calor y la luz. Las pinturas que contienen este pigmento poseen una gran resistencia a la decoloración por la exposición a los agentes atmosféricos. El pigmento es también adecuado para colorear el cloruro de polivinilo, el poliestireno, el polietileno y el acetato de celulosa.
- 10.
- 15.
- EJEMPLO 2 - En lugar de 2 partes de antraquinona-(1,2-b; 5,6-b')-bis-tiacromona del ejemplo 1, se usan 2 partes de antraquinona-(1,2-b; 8,7-b')-bis-tiacromona. El pigmento rojo así obtenido es de tono más azulado que el del ejemplo 1, y tiene una extensión superficial de unos 20 m²/g, medido por el método de absorción de nitrógeno de Emmet. El pigmento es adecuado para incorporarse en pinturas, lacas, barnices, esmaltes al fuego y tintas de impresión y proporciona revestimientos superficiales de tonalidad roja azulada de resistencia extremadamente buena para los disolventes, el calor y la luz. Las pinturas que contienen el pigmento acusen una resistencia extremadamente buena a la decoloración por exposición a los agentes atmosféricos.
- 20.
- 25.
- 30.

28254876 NOV

-6-



El pigmento es también adecuado para la coloración de cloruro de polivinilo, poliestireno, polietileno y acetato de celulosa.

- EJEMPLO 3 - Se disuelven 2 partes de antraquinona-(1,2-b; 5,6-b')-bis-tiacromona, en 39 -
5. partes de ácido sulfúrico concentrado y la solución se añade muy gradualmente, con agitación rápida, a unas 400 partes de agua, de 60° a 80°C. El precipitado se filtra y se lava para eliminar el ácido, y
10. la torta del filtro (unas 30 partes en peso) se agita con 30 a 40 partes de ciclohexanona a 140°C durante 4 horas, dejando que el agua se destile a través de una columna fraccionadora. En esta etapa, el examen microscópico revela que el pigmento
15. está constituido por pequeños cristales. Se filtra, se lava con etanol y se seca. Así se obtiene un polvo rojo brillante. La superficie específica medida por absorción de argón, es de 44 m²/g. Cuando se utiliza en pinturas, lacas y otros materiales
20. de revestimiento de superficies, este pigmento proporciona tonalidades rojo brillantes de excelente resistencia para los disolventes, el calor, la luz, y la exposición a los agentes atmosféricos. Puede
25. también usarse para la coloración de plásticos tales como cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno y poliestireno, y para la coloración masiva de fibras artificiales tales como tereftalato de polietileno y adipamida polihexametilénica.

- EJEMPLO 4 - Se muelen 2 partes de antraquinona-(1,2-b; 5,6-b')-bis-tiacromona, con 800
- 30.



- partes de bolas de acero, 80 partes de clavos y 30 partes de cloruro sódico seco, como se describe en el ejemplo 1. La mezcla sal-pigmento se separa luego de las bolas y los clavos y se agita con 40 partes de xileno a la temperatura ambiente, durante 24 horas. A continuación la mezcla se añade a agua y el xileno se elimina con vapor. El pigmento se libera de las trazas de hierro y se seca como se describe en el ejemplo 1. Se obtiene de este modo un pigmento rojo muy similar al que se consigue en el ejemplo 1, pero de mayor brillo.
- 5.
- 10.

- Los ejemplos siguientes aclaran mas específicamente la coloración de productos orgánicos de elevado peso molecular, con los productos de los ejemplos 1 a 4.
- 15.

- EJEMPLO 5 - Se prepara un esmalte al horno, moliendo en molino de bolas 0,6 parte del pigmento del Ejemplo 1, durante 2 horas, con 5,4 partes de una solución al 16,5% de una resina de urea-formaldehído en xileno mezclado con butanol (4:1). Luego se añaden 10 partes de un medio obtenido mezclando 963 partes de una solución al 50% de una resina alquídica modificada con un aceite no secante de longitud media en xileno, y 495 partes de una solución al 53% de resina de urea-formaldehído en xileno:butanol (4:1), y se continúa la molturación para mezclar los ingredientes. El esmalte se reduce de tonalidad por la adición de un esmalte blanco de urea formaldehído, de la
- 20.
- 25.
- 30.

250548

16 NOV 1966



composición siguiente:

	Dióxido de rutilo, titanio	333 partes
	Resina urea-formaldehído (110%)	313 "
5.	Resina plastificadora (resina alquí- ca modificada con un aceite no se- cante de longitud media Q)	370 "
	Xileno	662 "
	Butanol	90 "

10. El esmalte se distribuye sobre la super-
ficie a colorear, se seca al aire durante 15 minutos
y finalmente se trata en la estufa a 120°C durante 30
minutos.

15. Así se obtiene un revestimiento rojo de
tonalidad y brillo medio, dotado de excelente resis-
tencia para el calor, la luz y los disolventes así
como para la exposición a los agentes atmosféricos.

20. Cuando en lugar de las 0,6 parte del pig-
mento del ejemplo 1, se utilizan en este ejemplo 0,6
parte del pigmento obtenido como se describe en el -
ejemplo 2, se obtiene un esmalte que proporciona re-
vestimientos de tono rojo azulado de excelente resis-
tencia para los disolventes el calor, la luz y la ex-
posición a la intemperie.

25. EJEMPLO 6 - Se prepara una composición -
coloreada de cloruro de polivinilo, mezclando duran-
te 2 horas a 120°C, en un molino de dos rodillos, 0,5
parte del pigmento del ejemplo 1, 62 partes de resi-
na de cloruro de polivinilo, 31 partes de ftalato de
dioctilo, 6,2 partes de una pasta de carbonato bási-
co de plomo que contenga 5,4 partes de este último ,
30.

11.6 NOV.

282548



- y 0,8 parte de ftalato de dibutilo, y 1 parte de dióxido de titanio. Se obtiene una composición es-
carlata brillante adecuada para la preparación de
planchas y objetos preparados por extrusión, o sus-
ceptible de emplearse para revestir conductores e-
léctricos. El color no se corre en contacto con com-
posición de cloruro de polivinilo no coloreada, y -
tiene una estabilidad excelente para el calor y una
buena resistencia para la luz.
- 5.
10. EJEMPLO 7 - Se prepara una composición
plástica mezclando 0,05 parte del pigmento del ejem-
plo 1, 0,25 parte de dióxido de titanio y 50 partes
de polietileno granulado, en un molino de dos rodi-
llos para trabajos pesados (un rodillo a 80°C y el
otro a 120°C) hasta la dispersión completa. La lá-
mina así obtenida se moldea por compresión a 140°C.
El producto tiene un color rosa brillante de muy -
buena resistencia para el calor y la luz. Cuando -
se omite el dióxido de titanio se obtiene un color
escarlata brillante claro, de resistencia igualmen-
te buena.
- 15.
20. El polietileno en este ejemplo puede -
sustituirse por una cantidad igual de polipropile-
no. Se obtiene un moldeo escarlata claro o rosa bri-
llante (con o sin el dióxido de titanio) de muy -
buena resistencia para el calor y la luz.
- 25.
30. EJEMPLO 8 - Se revisten superficialmen-
te 100 partes de poliestireno granulado, por volteo
con 0,1 parte del pigmento del ejemplo 1, y 0,5 par-
te de dióxido de titanio, durante 15 minutos. La -



- mezcla se expulsa luego en forma de varilla a través de una matriz, a 180°C. La varilla se rompe y se moldea por compresión en un molde, a 150°C. El producto así obtenido tiene un tono rosa brillante
5. de muy buena resistencia para el calor y la luz . Cuando se omite el dióxido de titanio, se obtiene un objeto con una tonalidad escarlata brillante - clara, de muy buena resistencia para el calor y la luz.
10. EJEMPLO 9 - Se muelen en un molino de guijarros 10 partes de antraquinona-(1,2-b: 5,6-b')-bis-tiacromona, 70 partes de agua y 7 partes de una solución al 37,7% de dinaftilmetano-beta-disulfonato disódico, hasta que por lo menos al 90% de las partículas son de tamaño inferior a 3 micrones. La pasta resultante, se separa a continuación de los guijarros.
15. Se añaden 15 partes de la dispersión de pigmento antes descrita, con agitación continua, a 1.300 partes de una solución viscosa que contenga 7,75% de alfa-celulosa, hasta obtenerse una mezcla homogénea. La mezcla se purga de aire durante 2 horas sometida al vacío y luego se expulsa, utilizando una bomba de engranajes con una expulsión de 0,6
20. cc por revolución, a través de una hilera de 60 orificios de 0,075 mm de diámetro cada uno, al interior de un baño de filatura constituido por una solución acuosa que contenga 10% de ácido sulfúrico , 20% de sal de Glauber y 1% de sulfato de cinc, a
25. 45°C ; el filamento así obtenido se recoge en un -
- 30.



carrete. Las velocidades de la bomba de engranajes y del carrete, están preparadas para dar filamentos de denier 5. El filamento se desulfura por paso a través de una solución acuosa al 1% de sulfito sódico entre 70 y 80°C, se blanquea por paso a través de una solución acuosa de hipoclorito sódico (que contenga 0,35% de cloro disponible) a 20°C se lava perfectamente con agua y se seca. Se colorea en tono rojo de muy buena resistencia para la luz, el lavado la transpiración, el lavado en seco y el blanqueado.

Si se desea, el filamento puede desulfurarse por paso a través de una solución acuosa al 1% de sulfuro sódico (en lugar de sulfito) entre 70°C y 80°C.

EJEMPLO 10 - Por volteo con 0,1 parte del pigmento del ejemplo 1, se revisten superficialmente 100 partes de virutas de tereftalato de polietileno, que luego se funden y se hilan por expulsión a través de una hilera. Se obtienen fibras rojas claras, brillantes, de excelente resistencia al calor y a la luz.

Si en los ejemplos 6 a 10 se utilizan los pigmentos de los ejemplos 3 o 4, se obtienen tonalidades más brillantes. Empleando el pigmento del ejemplo 2, se obtienen tonalidades rojo azuladas.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo

-12-282548



en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS METODOS DE COLORACION"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Perfeccionamientos en los métodos de coloración, caracterizados por emplearse pigmentos y composiciones pigmentarias constituidas, por, o que contienen, uno o más de los compuestos antraquinona-(1,2-b., 5,6-b') y (1,2-b., 8,7-b')-bis-tiacromona, de una extensión superficial de 10 m²/g. como mínimo.

20. 2ª - Perfeccionamientos en los métodos de coloración, caracterizados porque en la coloración de productos orgánicos de peso molecular elevado se emplea un pigmento o composición pigmentaria, según lo definido en la reivindicación 1ª.

25. 3ª - Perfeccionamientos en los métodos de coloración, caracterizados porque en la coloración de composiciones de revestimiento, plásticos y materiales formadores de fibra, se emplea un pigmento o composición pigmentaria según lo definido en la reivindicación 1ª.

30. 4ª - Perfeccionamientos en los métodos de coloración, caracterizados porque la coloración de pinturas, lacas, barnices y tintas de imprenta se efectúa con antraquinona-(1,2-b; 5,6-b')-bis-

16 NOV 1962



tiacromona.

282548

5. 5^a - Perfeccionamientos en los métodos de coloración, caracterizados porque la coloración de cloruro de polivinilo, poliestireno, acetato de celulosa, polietileno y polipropileno, se efectúa con antraquinona-(1,2-b; 5,6-b')-bis-tiacromona.

10. 6^a - Perfeccionamientos en los métodos de coloración, caracterizados porque la coloración de fibras de viscosa, tereftalato de polietileno, polihexametileno-adipamida y polipropileno, se efectúa con antraquinona-(1,2-b; 5,6-b')-bis-tiacromona.

15. 7^a - Perfeccionamientos en los métodos de coloración; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 NOV. 1962

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO