



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case Nº D.15967

*Memoria Descriptiva* **286 043**  
*sobre:*

"Procedimiento de preparación de composi-  
ciones pigmentarias".

==.==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a composiciones de pigmentos dotados de una resistencia mejorada a la floculación o coagulación, y a la fabricación de las mencionadas composiciones de pigmentos.

5. Es sabido que ciertos pigmentos floculan o

286043



5. se coagulan en medios orgánicos, por ejemplo cuando las pinturas o tintas de impresión que los contienen se almacenan, o durante la evaporación lenta de disolvente de una capa espesa, con la pérdida resultante de poder tintóreo y de homogeneidad. La floculación de un pigmento en la tinta de imprenta, puede dar también por resultado una viscosidad superior. Muchos pigmentos acusan también un crecimiento o desarrollo cristalino, o un cambio polimórfico en los medios en que se utilizan para pinturas y tintas de imprenta, y esto dá frecuentemente por resultado el cambio de matices y la pérdida de poder tintóreo. Los pigmentos de ftalocianina, especialmente la ftalocianina de cobre adolecen frecuentemente de estos defectos.
- 10.
15. Se han descrito muchos procedimientos para mejorar la resistencia de los pigmentos, generalmente pigmentos de ftalocianina, a la floculación y al desarrollo de cristales. Así, se ha propuesto revestir las partículas de pigmento con sustancias protectoras e incoloras.
20. El poder tintóreo de un pigmento se reduce por revestimiento como se ha indicado.
25. Se ha comprobado que por tratamiento (por ejemplo revestimiento) de los pigmentos con determinados derivados de pigmentos que contengan grupos básicos, es posible obtener nuevas composiciones de pigmentos dotadas de mejor resistencia a la floculación y a la cristalización en medios no acuosos, tales como medios de pintura, y además, de mejores matices y de resistencia superior y dotados de propiedades de inalterabilidad
30. no inferiores a las de los pigmentos sin tratar.



- 3 - 286043

5. De acuerdo con este invento, se proporciona una composición de pigmentos que comprende un pigmento orgánico íntimamente incorporado con una pequeña cantidad de un derivado de pigmento orgánico, que contiene un grupo amino secundario o terciario con el átomo de nitrógeno del grupo citado acoplado a la parte cromófora de la molécula, a través de un grupo metileno.

10. De acuerdo con este invento, además, se fabrica una composición de pigmentos, incorporando íntimamente un pigmento con un derivado de pigmento como se ha dicho.

La incorporación del derivado de pigmento con el pigmento, puede realizarse de distintos modos, por ejemplo:

15. 1. Un pigmento y un derivado orgánico de pigmento, como antes se indica, pueden molerse juntos en estado sólido, con preferencia en presencia de una ayuda de desintegración tal como una sal inorgánica, por ejemplo cloruro, carbonato o sulfato sódico. La sal inorgánica puede separarse luego del modo conocido, por ejemplo por solución en agua, y la composición de pigmento puede secarse.

20. 2. Un pigmento y un derivado de pigmento, como antes se ha indicado, pueden disolverse juntos en un disolvente tal como ácido sulfúrico y precipitarse a la vez sumergiendo la solución en un cuerpo no disolvente, tal como el agua. Se obtienen excelentes resultados sumergiendo en agua enérgicamente agitada. Después de la precipitación, la composición de pigmento puede separarse por filtración, lavarse y secarse.

30.



3. Un pigmento puede revestirse por tratamiento con una solución de un derivado orgánico de pigmento como antes se indica, en un disolvente. Las partículas de pigmento revestidas con derivado orgánico de pigmento como antes se indica, forman otra característica de este invento. Los disolventes adecuados para disolver los derivados de pigmento, comprenden el metanol, el ciclohexano y los ácidos diluïdos. Cuando se utilizan disolventes no-acídicos, las partículas de pigmento adsorben el derivado orgánico de pigmento de la solución, para formar un revestimiento. Cuando se usa un ácido diluïdo como disolvente, puede ser necesaria la elevación gradual del pH, con objeto de obtener un revestimiento satisfactorio sobre las partículas de pigmento. Se observa frecuentemente que la desfloculación que se presenta cuando la pasta acuosa de pigmento (por ejemplo una torta de filtro) se trata con una solución de un derivado orgánico de pigmento antes citado, por ejemplo en un ácido diluïdo, da por resultado una disminución acusada en la viscosidad, de tal modo que la suspensión puede molerse sin ulterior dilución.
4. Las composiciones no floculadoras de pigmento, pueden obtenerse de modo sencillo, con solo mezclar un pigmento con un derivado orgánico de pigmento, como se indicó, que sea soluble en el medio no-acuoso en el que el pigmento ha de emplearse, por ejemplo, un medio para pintura o tinta de impresión. Al incorporar la mezcla en el medio de modo convencional, el derivado orgánico de pigmento se disuelve y reviste las partículas de pigmento.
5. Los disolventes adecuados para disolver los derivados de pigmento, comprenden el metanol, el ciclohexano y los ácidos diluïdos. Cuando se utilizan disolventes no-acídicos, las partículas de pigmento adsorben el derivado orgánico de pigmento de la solución, para formar un revestimiento. Cuando se usa un ácido diluïdo como disolvente, puede ser necesaria la elevación gradual del pH, con objeto de obtener un revestimiento satisfactorio sobre las partículas de pigmento. Se observa frecuentemente que la desfloculación que se presenta cuando la pasta acuosa de pigmento (por ejemplo una torta de filtro) se trata con una solución de un derivado orgánico de pigmento antes citado, por ejemplo en un ácido diluïdo, da por resultado una disminución acusada en la viscosidad, de tal modo que la suspensión puede molerse sin ulterior dilución.
10. Los disolventes adecuados para disolver los derivados de pigmento, comprenden el metanol, el ciclohexano y los ácidos diluïdos. Cuando se utilizan disolventes no-acídicos, las partículas de pigmento adsorben el derivado orgánico de pigmento de la solución, para formar un revestimiento. Cuando se usa un ácido diluïdo como disolvente, puede ser necesaria la elevación gradual del pH, con objeto de obtener un revestimiento satisfactorio sobre las partículas de pigmento. Se observa frecuentemente que la desfloculación que se presenta cuando la pasta acuosa de pigmento (por ejemplo una torta de filtro) se trata con una solución de un derivado orgánico de pigmento antes citado, por ejemplo en un ácido diluïdo, da por resultado una disminución acusada en la viscosidad, de tal modo que la suspensión puede molerse sin ulterior dilución.
15. Los disolventes adecuados para disolver los derivados de pigmento, comprenden el metanol, el ciclohexano y los ácidos diluïdos. Cuando se utilizan disolventes no-acídicos, las partículas de pigmento adsorben el derivado orgánico de pigmento de la solución, para formar un revestimiento. Cuando se usa un ácido diluïdo como disolvente, puede ser necesaria la elevación gradual del pH, con objeto de obtener un revestimiento satisfactorio sobre las partículas de pigmento. Se observa frecuentemente que la desfloculación que se presenta cuando la pasta acuosa de pigmento (por ejemplo una torta de filtro) se trata con una solución de un derivado orgánico de pigmento antes citado, por ejemplo en un ácido diluïdo, da por resultado una disminución acusada en la viscosidad, de tal modo que la suspensión puede molerse sin ulterior dilución.
20. Los disolventes adecuados para disolver los derivados de pigmento, comprenden el metanol, el ciclohexano y los ácidos diluïdos. Cuando se utilizan disolventes no-acídicos, las partículas de pigmento adsorben el derivado orgánico de pigmento de la solución, para formar un revestimiento. Cuando se usa un ácido diluïdo como disolvente, puede ser necesaria la elevación gradual del pH, con objeto de obtener un revestimiento satisfactorio sobre las partículas de pigmento. Se observa frecuentemente que la desfloculación que se presenta cuando la pasta acuosa de pigmento (por ejemplo una torta de filtro) se trata con una solución de un derivado orgánico de pigmento antes citado, por ejemplo en un ácido diluïdo, da por resultado una disminución acusada en la viscosidad, de tal modo que la suspensión puede molerse sin ulterior dilución.
25. Los disolventes adecuados para disolver los derivados de pigmento, comprenden el metanol, el ciclohexano y los ácidos diluïdos. Cuando se utilizan disolventes no-acídicos, las partículas de pigmento adsorben el derivado orgánico de pigmento de la solución, para formar un revestimiento. Cuando se usa un ácido diluïdo como disolvente, puede ser necesaria la elevación gradual del pH, con objeto de obtener un revestimiento satisfactorio sobre las partículas de pigmento. Se observa frecuentemente que la desfloculación que se presenta cuando la pasta acuosa de pigmento (por ejemplo una torta de filtro) se trata con una solución de un derivado orgánico de pigmento antes citado, por ejemplo en un ácido diluïdo, da por resultado una disminución acusada en la viscosidad, de tal modo que la suspensión puede molerse sin ulterior dilución.
30. Los disolventes adecuados para disolver los derivados de pigmento, comprenden el metanol, el ciclohexano y los ácidos diluïdos. Cuando se utilizan disolventes no-acídicos, las partículas de pigmento adsorben el derivado orgánico de pigmento de la solución, para formar un revestimiento. Cuando se usa un ácido diluïdo como disolvente, puede ser necesaria la elevación gradual del pH, con objeto de obtener un revestimiento satisfactorio sobre las partículas de pigmento. Se observa frecuentemente que la desfloculación que se presenta cuando la pasta acuosa de pigmento (por ejemplo una torta de filtro) se trata con una solución de un derivado orgánico de pigmento antes citado, por ejemplo en un ácido diluïdo, da por resultado una disminución acusada en la viscosidad, de tal modo que la suspensión puede molerse sin ulterior dilución.



5. Las composiciones de pigmentos a que este invento se refiere, pueden contener pigmentos del tipo inorgánico, por ejemplo dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de hierro y azul de Prusia, o del tipo orgánico, por ejemplo pigmentos de tina azo y antraquinona, y pigmentos ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre.

10. Los derivados orgánicos de pigmentos contenidos en las composiciones de pigmentos a que este invento se refiere, pueden obtenerse haciendo reaccionar pigmentos halogenometilados, por ejemplo clorometilados, orgánicos, con aminas primarias o secundarias. Como ejemplos de pigmentos halogenometilados, pueden mencionarse bis-  
15. (clorometil)-isodibenzantrona, bis- y tris-(clorometil)-ftalocianina de cobre, bis- y tris-(clorometil)-4:4'-bis-(6-metil-benztiacil)-azobenceno, y clorometil-linquinacridona. Los procedimientos conocidos de clorometilación, dan corrientemente por resultado mezclas, por ejemplo de bis- y tris-compuestos. Como ejemplos de aminas  
20. primarias y secundarias con las cuales pueden reaccionar dichos pigmentos halogenometilados, pueden citarse metilamina, etilamina, isopropilamina, octilamina, dodecilamina, cetilamina, dimetilamina, dietilamina, etanolamina, dietanolamina, piperidina, pirrolidina, t-butilamina y ciclohexilamina.  
25.

30. Las composiciones de pigmentos de este invento, son valiosas como materias colorantes para pinturas, lacas, esmaltes, tintas de impresión, materiales plásticos y similares y se caracterizan por su grado elevado de resistencia a la floculación y al desarrollo de cris-

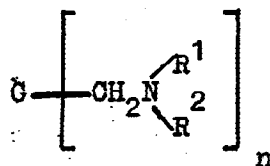


286043

tales en medios no acuosos.

- Las composiciones de pigmentos de valor elevado son las que contienen pigmentos azules de ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus halógenos (especialmente monocloro) derivados, los pigmentos comúnmente denominados amarillos, de benzidina que se obtienen acoplando benzidina tetrazotizada y sus derivados (por ejemplo 3:3'-diclorobenzidina) con acetacetanilidas, los pigmentos rojos de quinacridona y los pigmentos amarillos de cromo. Estos pigmentos flocculan fácilmente y las composiciones de pigmentos que los contienen, acusan ventajas elevadas con respecto al pigmento origen, por ser de matiz más estable y resistente en los medios utilizados en pintura y en las tintas de imprenta, y porque las tintas de impresión que los contienen, son menos viscosas.

- Una composición de pigmentos preparada de acuerdo con este invento, comprende una ftalocianina de cobre o una monocloroftalocianina de cobre, íntimamente incorporada con un derivado de ftalocianina de cobre de la fórmula



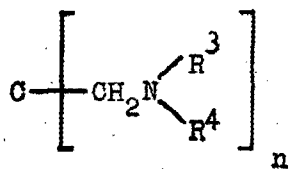
- en la que C representa ftalocianina de cobre, R<sup>1</sup> representa hidrógeno o un radical alquílico o hidroxialquílico, R<sup>2</sup> representa un radical alquílico, cicloalquílico, hidroxialquílico, aminoalquílico, o aralquílico, y n es un entero de 1 a 5.

14 MAR



- 7 - 286043

5. Ante todo, se comprueba que las composiciones de pigmentos de este invento, que acusan la resistencia más elevada a la floculación al desarrollo de cristales y al cambio polimórfico, son las que comprenden ftalocianina de cobre o monocloroftalocianina de cobre íntimamente incorporada con un derivado de ftalocianina de cobre de la fórmula



10. en la que C representa ftalocianina de cobre, R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un radical hidroxialquílico de 2 o 3 átomos de carbono, R<sup>4</sup> representa un radical alquílico de 1 a 22 átomos de carbono y n es un entero, de 1 a 5. Estas composiciones, además de poseer las ventajas antes enumeradas, son valiosas para la coloración de esmaltes de estufa, dado que, después del tratamiento en la estufa, no dan lugar a una segunda capa de medio pigmentado.

15. Es generalmente conveniente que en las composiciones de pigmentos de este invento, se incorpore un derivado orgánico de pigmentos con un pigmento del mismo color, y esto a menudo puede llevarse a cabo utilizando un derivado del pigmento especial cuyas propiedades se desea mejorar, por ejemplo, incorporando un derivado de ftalocianina de cobre con la misma ftalocianina de cobre. A veces, sin embargo, es conveniente alterar ligeramente la tonalidad de un pigmento y, en este caso, 20. el derivado orgánico de pigmento, puede ser de un color distinto del verdadero pigmento. 25.



Las proporciones de pigmento y de derivado orgánico de pigmento en la composición de pigmento de acuerdo con este invento, no son taxativas. Se ha comprobado que las composiciones de pigmento que contienen de 1 a 20% y en especial de 2 a 10% en peso del derivado de pigmento, presentan propiedades excelentes.

A menudo resulta también ventajoso tratar la composición de pigmento obtenida por el procedimiento de este invento, con un ácido graso de cadena lineal, tal como un ácido dicarboxílico de unos 36 átomos de carbono. De este modo puede formarse una sal de ácido graso del derivado orgánico de pigmento, y la composición de pigmento, por este medio, se hace más hidrófuga. Estas composiciones de pigmento, están comprendidas en el alcance de este invento.

Si se desea, las composiciones de pigmento de este invento, pueden tratarse por procedimientos conocidos, para obtener polvos suaves al tacto. Estos procedimientos comprenden, por ejemplo, la agitación y la suspensión acuosa con tolueno, antes del secado.

A continuación se describen derivados orgánicos de pigmentos utilizados en los ejemplos que figuran a continuación.

I. Bis- y tris-(dicetilaminometil)ftalocianina de cobre.

Una mezcla de 2,5 partes de una mezcla de bis- y tris-(clorometil)ftalocianina de cobre, que contiene 14,3% de cloro y 10 partes de dicetilamina, se agita durante 16 horas a 100°C. Se añaden 17 partes de tolueno y 15 partes de una solución de hidróxido sódico al 4%, y



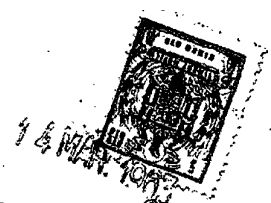
la mezcla se agita durante una hora, en un baño de vapor; luego se enfría y se diluye con 200 partes de éter. La capa etérea se separa y se lava con agua, y el éter se evapora dejando una brea azul oscuro fácilmente soluble en ciclohexano, para dar una solución azul intenso.

5. 2. Bis- y tris-(di- $\beta$ -hidroxi-etilaminometil)ftalocianina de cobre.

Una mezcla de 2,5 partes de una mezcla de bis- y tris-(clorometil)ftalocianina de cobre, que contiene 14,3% de cloro y 100 partes de dietanolamina, se agita durante 16 horas a 100°C. La mezcla se enfría y se diluye con 800 partes de metanol, y el sólido se separa por filtración, se lava con metanol y éter y se seca. El producto es insoluble en trementina mineral, y fácilmente soluble en ácido acético al 6%, para proporcionar una solución azul intenso.
10. 3. Pentakis(dietilaminometil)ftalocianina de cobre.

Se obtiene de la pentakis-(clorometil)ftalocianina de cobre, y dietilamina utilizando condiciones análogas a las descritas para el derivado 8.
15. 4. Bis- y tris-(N-cetil-N- $\beta$ -hidroxi-etilaminometil)ftalocianina de cobre.

Durante 16 horas se agita a 100°C, 5 partes de una mezcla de bis- y tris-(clorometil)ftalocianina que contengan 14,3% de cloro, 15 partes de 2-cetilaminoetanol y 15 partes de tolueno. Se añaden 300 partes de metanol, la mezcla se hierve y agita y el líquido se decanta del sólido pegajoso azul oscuro. El producto se agita nuevamente y se hierve con 200 partes de metanol; el líquido se decanta y el sólido se seca. Se obtiene un sólido azul
- 20.
- 25.
- 30.



286043

oscuro fácilmente soluble en trementina mineral para dar una solución azul intenso.

5. Bis- y tris-(N-cetil-N-β-hidroxiopropilaminometil)ftalocianina de cobre.
5. Se obtiene de modo análogo al derivado 4, utilizando 1-cetilaminopropan-2-ol, en lugar de 2-cetilaminoetanol.
6. Bis- y tris-(N-dodecil-N-β-hidroxi-etilaminometil)ftalocianina de cobre.
10. Se obtiene de modo análogo al derivado 4, utilizando 2-dodecilaminoetanol, en lugar de 2-cetilaminoetanol.
7. Bis- y tris-(N-etil-N-β-hidroxi-etilaminometil)ftalocianina de cobre.
15. Se agitan a 100°C durante 16 horas, 5 partes de una mezcla de bis- y tris-(clorometil)ftalocianina de cobre que contengan 14,3% de cloro, 15 partes de 2-etilaminoetanol y 15 partes de metil isobutil ketona. La mezcla se diluye con 250 partes de agua caliente, se enfría y el líquido se decanta del sólido. Este se agita a continuación con agua fría, se filtra, se lava con agua y se seca. El producto es insoluble en trementina mineral, pero es fácilmente soluble en ácido acético al 6%, para dar una solución azul intenso.
20. 8. Bis- y tris-(t-butilaminometil)ftalocianina de cobre.
25. Durante 16 horas se agitan y someten a reflujo 20 partes de una mezcla de bis- y tris- (clorometil) ftalocianina de cobre que contengan 14,3% de cloro y 80 partes de ti-butilamina. La mezcla se enfría, se diluye
- 30.

286045



con 500 partes de agua, y el sólido se separa por filtración, se lava perfectamente con agua y se seca. El producto se disuelve solamente en muy pequeña cantidad en trementina mineral, pero es fácilmente soluble en ácido acético al 6% para proporcionar una solución azul intenso.

9. Bis- y tris-(isopropilaminometil)ftalocianina de cobre.

Se prepara de modo análogo al derivado 8, utilizando isopropilamina en lugar de t-butilamina.

10. Bis- y tris-(isobutilaminometil)ftalocianina de cobre.

Se prepara de modo análogo al derivado 8, utilizando isobutilamina en lugar de t-butilamina.

15. 11. Bis- y tris-(dietilaminometil)ftalocianina de cobre.

Se obtiene de modo análogo al derivado 8, utilizando dietilamina en lugar de t-butilamina.

12. Tris-(ciclohexilaminometil)ftalocianina de cobre.

20. Se obtiene de modo análogo al derivado 8, utilizando ciclohexilamina y tris-(clorometil)ftalocianina de cobre, a 100°C.

13. Bis- y tris-(β-hidroxi-etilaminometil)ftalocianina de cobre.

25. Se agitan a 100°C durante 16 horas, 25 partes de una mezcla de bis- y tris-(clorometil)ftalocianina de cobre, que contengan 14,3% de cloro, y 100 partes de etanolamina. La mezcla se enfría y diluye con 900 partes de metanol, y el sólido se separa por filtración, se lava con metanol y se seca. El producto es insoluble en

30.

286043



tolueno, y fácilmente soluble en ácido acético al 6%.

14. Bis- y tris-( $\beta$ -hidroxipropilaminometil)ftalocianina de cobre.  
Se obtiene de modo análogo al derivado 13, utilizando  $\beta$ -hidroxipropilamina en lugar de etanolamina.
5. 15. Bis- y tris-( $\beta$ -aminoetilaminometil)ftalocianina de cobre.  
Se obtiene de modo análogo al derivado 13, utilizando etileno-diamina en lugar de etanolamina.
10. 16. Pentakis(isopropilaminometil)ftalocianina de cobre.  
Se obtiene de la pentakis(clorometil)ftalocianina de cobre  $\epsilon$ isopropilamina, utilizando condiciones análogas a las descritas para el derivado 8.
15. 17. Bis- y tris-(isopropilaminometil)-4:4'-bis-(6-metilbenztiacil)azobenceno.  
Durante 16 horas se agita y somete a reflujo una mezcla de 200 partes de una mezcla de bis- y tris-(clorometil)-4:4'-bis-(6-metilbenztiacil)azobenceno, (que contenga 13,8% de cloro) y 555 partes de isopropilamina. Después de añadir 1.000 partes de agua, el sólido amarillo se separa por filtración, se lava con agua y se seca. El producto es fácilmente soluble en ácido láctico al 9%.
20. 18. Mono- y bis-(isopropilaminometil)isodibenzantrona.  
Se agita y somete a reflujo durante 16 horas, una mezcla de 25 partes de una mezcla de mono- y bis-(clorometil)-isodibenzantrona (que contenga 11,5% de cloro) y 70 partes de isopropilamina. Después de enfriar
30. y de añadir 300 partes de agua, el sólido violeta se se-



para por filtración, se lava con agua y se seca. Es soluble en solución diluida de ácido láctico.

19. Derivado isopropilaminometílico de quinacridona de cadena lineal.

5. Se añaden 12,5 partes de quinacridona de cadena lineal, a una mezcla agitada de 92 partes de ácido sulfúrico concentrado y 18,5 partes de éter bis-(clorometílico). Después de agitar durante 16 horas a 50°, la mezcla se añade a hielo. El sólido se separa por filtración, se lava hasta eliminar todo el ácido, se lava con acetona y se seca. El derivado clorometílico así obtenido, contiene 17,1% de cloro.

10. Durante 16 horas, se agita y somete a reflujo una mezcla de 70 partes de isopropilamina y 10 partes de quinacridona clorometilada. Después de enfriar y de añadir 300 partes de agua, el sólido se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Es fácilmente soluble en ácido acético N.

15. 20. Bis- y tris-(N-metil-N-bencilaminometil)ftalocianina de cobre.

Se obtienen de bis- y tris-(clorometil)ftalocianina de cobre y N-metilbencilamina, empleando condiciones análogas a las descritas para el derivado 8.

20. 25. Bis- y tris-(cetilaminometil)ftalocianina de cobre.

30. Se agitan a 150° durante 16 horas, una mezcla de 20 partes de una mezcla de bis- y tris-(clorometil)ftalocianina de cobre, (que contengan 14,3% de cloro) y 100 partes de cetilamina). El exceso de cetilamina, se retira lavando con etanol caliente. El sólido azul se



deslie con agua y se basifica con carbonato sódico. Después de la filtración, se lava con etanol caliente y se seca.

22. Tris-(metilaminometil)ftalocianina de cobre.

5. Se agita a 20° durante 16 horas, una mezcla de 20 partes de tris-(clorometil)ftalocianina de cobre y 100 partes de solución acuosa al 41% de metilamina. El sólido se separa por filtración, se lava con metanol y se seca.
10. Este invento se aclara sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que las partes son ponderales. Cuando se incorpora a pinturas de resina alquídica, el producto final de cada uno de los ejemplos presenta una resistencia excelente a la floculación y a la cristalización. La abreviatura "C.I" se refiere al "Índice de Colores" (Segunda Edición).
- 15.

Ejemplo 1

20. Un molino de bolas de laboratorio, constituido por un cilindro rotativo horizontal, con 3,500 partes de bolas de acero inoxidable, se rellena con 300 partes de carbonato sódico seco, 50 partes de cloroftalocianina de cobre que contenga alrededor de 4% de cloro, y 5 partes de derivado orgánico de pigmento 11. El cilindro se hace girar a 70 revoluciones por minuto, durante 30 horas, y
25. carbonato sódico se retira de la mezcla por extracción con agua. El pigmento resultante se trata con 5% de ácido sulfúrico para eliminar las trazas de hierro del producto molido y la lechada se filtra y se lava; el producto se seca a 70°C.

30. Ejemplo 2

14 MAR



286043

5. Se añaden lentamente 50 partes de una cloro-ftalocianina de cobre que contenga alrededor de 4% de cloro, y 5 partes de derivado orgánico de pigmento 9 a 440 partes de ácido sulfúrico concentrado y se agitan hasta la disolución completa. La solución resultante se sumerge en agua en condiciones de turbulencia elevada. La composición de pigmento precipitada se separa por filtración y, después de lavarse, se mezcla nuevamente con 400 partes de agua y líquido amónico suficiente para proporcionar un pH de 9. La lechada se calienta y se agita a 90°C durante 18 horas y luego se filtra, se lava y se seca.
- 10.

Ejemplo 3

15. Se cargan 50 partes de cloroftalocianina de cobre que contenga alrededor del 4% de cloro, 5 partes de derivado orgánico de pigmento 16, y 320 partes de metanol, en un molino de laboratorio que contenga un vaso de boca ancha de acero inoxidable provisto de agitador y que contenga 1.200 partes de arena (tamaño de partículas 0,25 a 0,3 mm). El agitador se impulsa a unas 1.100 revoluciones por minuto, durante una hora. La suspensión del pigmento se separa a continuación de la arena, por tamizado a través de una tela, y el metanol se elimina y se recupera por destilación en vapor. La lechada acuosa resultante se filtra a continuación y la torta del filtro se seca a 80°C.
- 20.
- 25.

Ejemplo 4

30. Se agitan 10 partes de cloroftalocianina de cobre que contenga alrededor del 4% de cloro, con 2,8 partes de metanol para humedecer la primera completa-



5. mente. A continuación se agrega una solución de 1 parte de derivado orgánico de pigmento 8 en 20 partes de ácido acético al 6% y 100 partes de agua. La mezcla se agita y se añade gradualmente solución de hidróxido sódico al 4%, hasta que la mezcla es alcalina. El sólido se filtra a continuación, se lava con agua y se seca.

10. Del mismo modo pueden revestirse los derivados orgánicos de pigmento 2, 3, 7, 10, 13, 14, 15 y 22 sobre la cloroftalocianina de cobre o la ftalocianina de cobre.

El derivado orgánico de pigmento 12 puede revestirse sobre la cloroftalocianina de cobre o la ftalocianina de cobre de modo análogo, utilizando ácido láctico al 9% en lugar de ácido acético al 6%.

15. Ejemplo 5

20. Se agitan 28 partes de cloroftalocianina de cobre que contenga alrededor del 4% de cloro, con 28 partes de ciclohexano para humedecer la primera por completo; a continuación se agregan 11,9 partes de una solución al 4,2% de derivado orgánico de pigmento 5 en ciclohexano. La mezcla se agita durante pocos minutos y en este período se adsorbe todo el derivado de pigmento azul soluble, sobre la superficie del pigmento. El pigmento revestido se aísla dejando que el ciclohexano se evapore.

25. De igual modo puede revestirse otro polvo de ftalocianina de cobre.

Ejemplo 6

30. Se agitan y someten a reflujo durante una hora, 100 partes de cloroftalocianina de cobre que contenga al-



5. rededor de 4% de cloro, con una solución de 10 partes de derivado orgánico de pigmento 4, en 250 partes de ciclohexano. Después de enfriar a 20° y de agitar durante 16 horas, el pigmento revestido se separa por filtración y se seca. El filtrado es incoloro y demuestra que el derivado se ha adsorbido perfectamente sobre la superficie del pigmento.

Ejemplo 7

10. Una pasta acuosa constituida por 30 partes de ftalocianina de cobre finamente dividida, 70 partes de -cloroftalocianina de cobre que contenga alrededor de 5,8% de cloro, y 200 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 9, en ácido acético N, se muelen juntas durante 2,5 horas en el aparato descrito en el ejemplo 3. La suspensión en estas condiciones contiene partículas de un micron y menos de diámetro, con algunas partículas de hasta 2 micrones de diámetro. La suspensión de pigmento, separada de la arena, es útil para la coloración del papel y laminados del mismo.

20. Como variante, después de la separación de la arena, se añade solución de hidróxido sódico 2N, durante 30 minutos, con agitación, hasta que la mezcla sea alcalina. A continuación se filtra el sólido y la torta de filtro se lava hasta eliminar el electrolito y se seca.
25. El polvo resultante molido en molino de bolas en un medio de pintura alquídica y tratado en la estufa, proporciona pinturas de resistencia elevada a la floculación. Las pinturas tienen baja viscosidad y poseen tonalidades extremadamente brillantes y resistencia tintorial.

30. Ejemplo 8



5. La torta de filtro húmeda obtenida como se describe en el ejemplo 7, se suspende en 1.500 partes de agua y se añade una solución de 10 partes de ácido graso dimerizado y 22 partes de tolueno. (El ácido graso dimerizado es, esencialmente, una mezcla de ácidos dibásicos resultante de la polimerización de ácidos insaturados que se presentan en la naturaleza. Tiene un peso equivalente de 292 a 298). La suspensión se hace pasar a través de un molino homogeneizador, y la suspensión molida se filtra y la torta del filtro se seca a 100°C. El producto es un polvo de tacto suave que se muele fácilmente en pinturas alquídicas tratadas a la estufa, para proporcionar pinturas de elevada resistencia a la floculación.
- 10.
15. Ejemplo 9
- La torta húmeda de filtro obtenida como se describe en el ejemplo 7, se suspende en 1.000 partes de agua y se añade gota a gota, con agitación, una solución de 10 partes del mismo ácido graso dimerizado que se utilizó en el ejemplo 8, en trietanol amina acuosa al 5%. Después de la adición completa, se agregan 400 partes de acetato amortiguador lentamente y para rebajar el pH a 5 aproximadamente. La suspensión se filtra y la torta del filtro se lava para eliminar completamente el electrolito y se seca a 100°C. El producto es un polvo azul de tacto suave que se muele fácilmente en medios de pintura alquídica a la estufa para proporcionar pinturas brillantes tintorialmente resistentes, y de resistencia elevada a la floculación.
- 20.
- 25.
30. Ejemplo 10



5. Una mezcla de una parte de derivado orgánico de pigmento 1, y 10 partes de una clorofalocianina de cobre que contenga alrededor del 4% de cloro, se muelen en una solución de trementina mineral de una resina alquídica de aceite de cadena lineal, susceptible de secarse al aire, y el producto se mezcla con una suspensión molida de dióxido de titanio en el mismo medio. La pintura azul obtenida es muy resistente a la floculación.

10. En lugar de derivado orgánico de pigmento 1 en este ejemplo, pueden utilizarse derivados orgánicos de pigmento 5, 6, 3, 20 o 21.

Ejemplo 11

15. Una mezcla de 50 partes de una pasta acuosa que contenga 28% de una clorofalocianina de cobre con el 4% de cloro, y 55 partes de una solución al 1,3% de derivado orgánico de pigmento 18, en ácido láctico al 2%, se muele conjuntamente durante 4 horas en el aparato descrito en el ejemplo 3. La suspensión se separa de la arena y se enjuaga para eliminarla, con 2 porciones de 50 partes de ácido láctico al 2%. La suspensión se agita a la vez que se agrega hidróxido sódico al 8%, gradualmente, hasta alcalinizar la mezcla. El sólido se separa por filtración, y la torta del filtro se lava para separar el electrólito, y se seca. El polvo resultante molido en molino de bolas en un medio de pintura a la estufa, y mezclado con medios análogos pigmentos con dióxido de titanio, proporciona una pintura de elevada resistencia a la floculación.

Ejemplo 12

30. Una mezcla de 165 partes de pasta de amarillo

14 MAR



- 20 -

286043

- monolito GL, al 24,2% (pigmento amarillo 13 C.I.) y 40 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento orgánico 17, en ácido láctico al 9%, se agita durante una hora y luego se agrega gradualmente hidróxido sódico al 8% hasta que la mezcla es alcalina. El sólido se separa por filtración y la torta del filtro se lava para separar el electrolito, y se seca. El polvo resultante, mezclado en molino de bolas con un medio alquídico de pintura, proporciona una pintura tintóreamente más resistente que la obtenida con el pigmento sin tratar. Preparada en forma de barniz litográfico, para dar una tinta de impresión con el 20% de pigmento, la tinta resultante tiene una viscosidad de solamente 211,4 poises a 25°C y una proporción de desgarramiento de 136 seg.<sup>-1</sup>, con respecto a una viscosidad de 277 poises para una tinta de imprimir preparada con el pigmento sin tratar y medida en las mismas condiciones, utilizando un viscosímetro Ferranti-Shirley de cono y placa.
- 5.
- 10.
- 15.

- En este ejemplo, pueden utilizarse, en lugar del amarillo monolito GL, el amarillo monolito GN (pigmento amarillo 1 C.I.) o amarillo monolito 10G (pigmento amarillo 3 C.I.).
- 20.

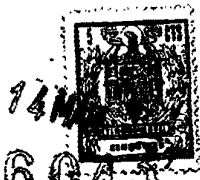
### Ejemplo 13

- Una mezcla de una pasta acuosa que contenga 100 partes de la forma α de ftalocianina de cobre, y 100 partes de una solución a 5% de derivado orgánico de pigmento 12, en ácido láctico al 9%, se agita mientras se añade solución diluída de hidróxido sódico gradualmente y hasta que la mezcla sea alcalina. El sólido se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Este
- 25.
- 30.



286043

- pigmento tratado, al mezclarse en molino de bolas con un medio alquídico de pintura y mezclado con dióxido de titanio alquídico pigmentado, proporciona una pintura de elevada resistencia a la floculación y mucho más energética, tintorialmente, que una pintura preparada análogamente a base del pigmento sin tratar. La resistencia mejorada al cambio polimórfico acusado por la composición del pigmento de este ejemplo, se comprueba por el ensayo siguiente:
5. Una mezcla de la composición del pigmento y de dióxido de titanio, se muele en un medio de pintura alquídica, y se diluye con xileno para obtener una mezcla que contenga 36% de este cuerpo. La pintura resultante se guarda durante 2 días a 40° y se compara el color con la pintura recién preparada. No existe cambio de tonalidad con la composición de pigmento de este ejemplo mientras que el pigmento azul sin tratar se debilita y pasa a verde a causa de la producción de la forma  $\beta$  de la ftalocianina de cobre.
10. Ejemplo 14
- 5 partes de una torta acuosa de filtro que contenga 30,75% de la forma  $\alpha$  de ftalocianina de cobre, se mezclan perfectamente con 1,5 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 9, en ácido acético al 2%, para proporcionar una suspensión del pigmento acuosa y fluida bien desfloculada y susceptible de verse. Cuando se mezclan 5 partes de la misma torta de filtro con 1,5 partes de agua, se obtiene una pasta espesa.
15. Ejemplo 15
20. Ejemplo 15
25. Ejemplo 15
30. Ejemplo 15



5. Se mezclan íntimamente 5 partes de una torta de filtro acuosa que contengan 24,2% de amarillo resistente monolito GL, con 1,5 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 17, en ácido láctico al 9% para proporcionar una suspensión acuosa y fluida bien desfloculada y susceptible de verterse, del pigmento. Cuando se mezclan 5 partes de la misma torta del filtro, con 1,5 partes de agua, se obtiene una pasta espesa.

10. Ejemplo 16

15. Se mezclan 220 partes de una torta acuosa de filtro que contenga 100 partes de la forma  $\alpha$  de ftalocianina de cobre, con 100 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 12, en ácido láctico al 3%, y 180 partes de ácido láctico al 3% y se muele durante 6 horas en el aparato descrito en el ejemplo 3, la suspensión se separa de la arena y durante 30 minutos se agrega hidróxido sódico al 8% con agitación, hasta que la mezcla es alcalina. A continuación se separa el sólido por filtración, se lava para eliminar el electrolito y se seca. El polvo resultante cuando se calienta con un peso igual de ácido esteárico a 150°C durante 2 horas, no acusa cambio apreciable a la forma  $\beta$  (por fotografía del polvo por rayos X). La forma  $\alpha$  no tratada de ftalocianina de cobre experimenta una transformación completa a la forma  $\beta$  cuando se calienta con ácido esteárico, en las mismas condiciones.

25. Ejemplo 17

30. Se agita una pasta acuosa que contenga 100 partes de la forma  $\beta$  de ftalocianina de cobre, con 100

14 MAR 1954  
286043

partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 9, en ácido acético al 2%. Se añade solución diluída de hidróxido sódico, lentamente, hasta alcali-  
nizar. El sólido se separa por filtración, se lava con  
5. agua y se seca.

Este producto es valioso para usarse en tintas de imprenta para grabado, las tintas que lo contienen son menos viscosas y superiores en brillo, resistencia y terminado, si se comparan con las correspondientes que contienen pigmento sin tratar.

10.

Ejemplo 18

Se agitan, con 24 partes de metanol, 10 partes de polvo de cromo medio puro GNS (pigmento amarillo 34 C.I.). Se añaden 10 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 17, en ácido láctico al 9%, y 50 partes de agua. La mezcla se agita mientras se añade gradualmente solución de hidróxido sódico al 1,3% hasta la alcalinidad. El sólido se separa por filtración, se lava y se seca.

15.

20.

Cuando este pigmento tratado se muele en trementina mineral en solución, en una resina alquídica de aceite de cadena lineal y se mezcla con una solución de trementina mineral del dióxido de titanio con pigmento alquídico, la pintura amarilla resultante es tintorialmente mucho más enérgica que una pintura preparada análogamente a base de pigmento sin tratar.

25.

Ejemplo 19

Se agitan con 60 partes de metanol 20 partes de pigmento amarillo 17 C.I. Se agregan 20 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 17,

30.

14 MAR 1953  
  
 286043

en ácido láctico al 9%, y 100 partes de agua. La mezcla se agita mientras se agrega gradualmente solución de hidróxido sódico al 1,3%, hasta la alcalinidad. El sólido se separa por filtración, se lava y se seca.

5. Se muelen en molino de bolas 1,25 partes de este pigmento tratado, con 3,3 partes de una solución en trementina mineral, de una resina alquídica de aceite de cadena lineal, y 5,5 partes de trementina mineral. La suspensión obtenida acusa un nivel de siembra de hasta 10  $\mu$ , comparada con 20  $\mu$  para una suspensión obtenida del mismo modo partiendo del pigmento sin tratar. Las viscosidades de estas dos suspensiones, medidas con un viscosímetro Ferranti-Shirley de cono y placa, a 25°C, figuran en la tabla siguiente:

15.

Proporción de desgarre (seg. <sup>-1</sup> )	Viscosidad (poises)	
	Pigmento tratado	Pigmento sin tratar
17.6	10.3	67.6
35.2	6.8	36.0
88.0	4.7	14.9
176.0	3.5	8.0
352.0	2.6	4.7
880.0	1.8	2.5

20.

25.

Pueden obtenerse pinturas amarillas diluyendo una parte de suspensión con 20 partes de solución en trementina mineral de la resina alquídica pigmentada con dióxido de titanio. La pintura así obtenida del pigmento tratado, es mucho más enérgica que la procedente de pigmento sin tratar.

30.

286043



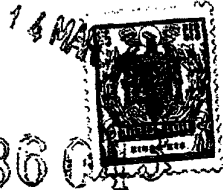
Ejemplo 20

Se prepara una pasta de 10 partes de flavantrona pulverizada, amarillo 1 de tina C.I. con 16 partes de metanol; luego se agregan 10 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 18, en ácido láctico al 9%, seguido por 50 partes de agua. La suspensión se agita mientras se agregan gradualmente hidróxido sódico al 1,3%, hasta la alcalinidad. El sólido se separa por filtración, se lava para eliminar el electrolito, y se seca. Cuando este pigmento tratado se muele en barniz litográfico fluido, para proporcionar una tinta de imprenta que contenga 10,75% de pigmento, la tinta resultante es menos viscosa que una tinta de impresión preparada a partir del pigmento sin tratar, como se indica en la tabla siguiente, basada en mediciones realizadas a 25°C utilizando un viscosímetro Ferranti-Shirley de cono y placa:

20.	Proporción de desgarrar (seg.-1)	Viscosidad (poises)	
		Pigmento tratado	Pigmento sin tratar
	22.7	36.2	60.5
	45.5	30.2	54.4
	114.0	29.0	53.3
	227.0	30.2	55.5
25.	455.0	29.0	50.6
	1140.0	27.1	45.0

Ejemplo 21

Una mezcla de 14,3 partes de una pasta al 35% de quinacridona de cadena lineal en fase cristalina Y ,



- 5 partes de una solución al 5% de derivado orgánico de pigmento 19 en ácido acético al 6%, y 50 partes de agua, se agita mientras se añade gradualmente solución de hidróxido sódico, hasta la alcalinidad. El sólido se separa por filtración, se lava y se seca. El pigmento tratado resultante se muele en una solución en trementina mineral de una resina alquídica de aceite de cadena lineal, y se diluye con solución de trementina mineral de la resina alquídica pigmentada con dióxido de titanio, para obtener una pintura roja tintorialmente mucho más enérgica que una pintura preparada en las mismas condiciones, partiendo del pigmento sin tratar.

Ejemplo 22

15. Durante 5 horas se muelen con arena, 100 partes de ftalocianina de cobre bruta, forma  $\beta$  (como se obtiene por reacción de anhídrido ftálico, urea y una sal de cobre en un disolvente orgánico), 170 partes de agua, 16 partes de ácido acético glacial y 100 partes de una solución al 5% de derivado de pigmento 9 en ácido acético al 2%. La suspensión fina se separa de la arena y se alcaliniza por adición gradual de solución de hidróxido sódico al 8%. La composición del pigmento se separa por filtración, se lava y se seca. Es superior a la forma  $\beta$  conocida de pigmentos de ftalocianina de cobre, por ser más resistente a la floculación y al desarrollo de cristales en los medios de pintura, y es igual a aquellas en tonalidad y propiedades tintoriales en pinturas y tintas de impresión.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del

14 MAR 1962



- 27 -

286043

- 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. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 14 de marzo de 1.962, nº 9804/62, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES PIGMENTARIAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento de preparación de composiciones pigmentarias, caracterizado porque éstas contienen un pigmento orgánico íntimamente incorporado con una pequeña cantidad de un derivado orgánico de pigmento que contiene un grupo amino secundario o terciario, cuyo átomo de nitrógeno está unido a la parte cromófora de la molécula, a través de un grupo metileno, y por comprender el moler juntos un pigmento y un derivado de pigmento como se han definido, en presencia de una ayuda para la molturación, tal como una sal inorgánica.
  - 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado por comprender el disolver un pigmento y un derivado del mismo, en ácido sulfúrico y el sumergir la solución en un cuerpo no disolvente, tal como el agua.
  - 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª,

286043



caracterizado por comprender el revestir las partículas de un pigmento por tratamiento con una solución de un derivado orgánico de pigmento como se define en la reivindicación 1ª.

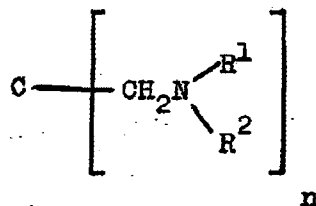
- 5. 4ª.- Procedimiento de preparación de composiciones pigmentarias, caracterizado por permitir la preparación de una dispersión de una composición de pigmento, en una pintura o tinta de impresión, y por comprender el incorporar en uno de estos medios un pigmento y un derivado orgánico de pigmento según se define en la reivindicación 1ª.

5ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el porcentaje ponderal de derivado orgánico de pigmento es de 1% a 20%.

- 15. 6ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el porcentaje ponderal del derivado orgánico de pigmento es de 2 a 10%.

- 20. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pigmento es un pigmento azul de ftalocianina, un pigmento amarillo de bencidina, un pigmento rojo de quinacridona o un pigmento amarillo de cromo.

- 25. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición contiene ftalocianina de cobre o monocloro-ftalocianina de cobre íntimamente incorporadas con un derivado de ftalocianina de cobre de la fórmula:



14 MAR 1963

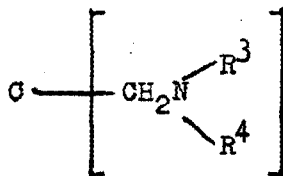
286043

en la que C representa ftalocianina de cobre, R<sup>1</sup> re-  
presenta hidrógeno o un radical alkilo o hidroxialki-  
lo, R<sup>2</sup> representa un radical alkilo, cicloalkilo,  
hidroxialkilo, aminoalkilo o aralkilo y n es un en-  
tero de 1 a 5.

5.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la  
composición de pigmento contiene ftalocianina de co-  
bre o monocloroftalocianina de cobre íntimamente in-  
corporada con un derivado de ftalocianina de cobre  
de la fórmula:

10.



en la que C representa ftalocianina de cobre, R<sup>3</sup> re-  
presenta hidrógeno o un radical hidroxialkilo, de 2  
o 3 átomos de carbono, R<sup>4</sup> representa un radical alkilo  
de 1 a 22 átomos de carbono y n es un entero de 1 a 5.

15.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores caracterizado porque las  
partículas de pigmento se revisten con el derivado or-  
gánico de pigmento.

20.

11<sup>a</sup>.- "Procedimiento de preparación de com-  
posiciones pigmentarias"; tal y como queda sustancial-  
mente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veintinueve hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

74 MAR 1963

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEST