

310340

PATENTE DE INVENCION.

I.C.I. Case No. D. 17399.



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la fabricación de una
composición colorante"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones colorantes dotadas de resistencia mejorada a la floculación o formación de grumos, y a la fabricación de dichas composiciones.

5. Es sabido que determinados pigmentos -

310340



- flocuan en medios orgánicos, por ejemplo cuando las pinturas o tintas de imprenta que las contiene, se almacenan, o durante la evaporación lenta de disolvente de una capa espesa, con pérdida resultante de resistencia tintorial y de homogeneidad. La floculación del pigmento en una tinta de imprenta, puede incluso dar por resultado un aumento de viscosidad. Muchos pigmentos presentan también un crecimiento de cristales o un cambio polimorfo en algunos de los medios utilizados para las pintura y tintas de imprenta, y esto dá por resultado, frecuentemente, un cambio de tonalidad y una resistencia tintorial menor. Los pigmentos de ftalocianina, especialmente la ftalocianina de cobre, adolece frecuentemente de todos estos defectos.
- 5.
- 10.
- 15.

Algunos procedimientos se han descrito ya para mejorar la resistencia de los pigmentos, especialmente de los de ftalocianina, a la floculación y al desarrollo de cristales. Así, se ha propuesto revestir las partículas de pigmentos de sustancias incoloras protectoras. Por revestimiento de este modo, se reduce la fuerza tintorera de un pigmento.

20.

Se ha propuesto también en la Solicitud Británica número 972.805 incorporar intimamente con un pigmento una pequeña cantidad de un derivado orgánico de pigmento que contenga un grupo amino secundario o terciario, con el átomo de nitrógeno de dicho grupo acoplado a la parte cromófora de la molécula, a través de un grupo metileno.

25.

30.

310340¹⁰



De acuerdo con este invento, que propo-
ciona una composición colorante, que contiene un pig-
mento dotado, de un derivado orgánico de pigmento, -
incorporado intimamente con aquel, obtenido tratando
5. con ácido nitroso un derivado orgánico de pigmento -
que contiene un amino primario o secundario.

En los derivados orgánicos de pigmentos -
comprendidos en dichas composiciones, por lo menos -
una parte de los grupos amino han experimentado una
10. reacción con el ácido nitroso. En el caso de un gru-
po amino secundario, se cree que se ha realizado la
nitrosación. A continuación, los derivados orgánicos
de pigmentos contenidos en dichas composiciones, se
denominan "derivados nitrosador orgánicos de pigmen-
15. tos" debiendo tenerse presente que a este respecto,
"nitrosados" significa "tratados con ácido nitroso".

Las composiciones colorantes de este in-
vento, pueden fabricarse incorporando con un pigmen-
to un derivado nitrosado orgánico de pigmento como -
20. se ha dicho, por ejemplo por molturación en un medio
acuoso o en un disolvente o medio orgánico.

Como variante, las composiciones coloran-
tes de este invento pueden prepararse por un proceso
que comprende en incorporar intimamente a un pigmen-
25. to una pequeña cantidad de un derivado orgánico de
pigmento que contenga un grupo amino primario o se -
cundario, y tratando el producto con ácido nitroso.

Los pigmentos presentes en las composi-
ciones colorantes de este invento, pueden ser pigmen-
30. tos del tipo orgánico, tales como dióxido de titanio,

310340



- negro de carbón, óxido de hierro y Azul Prusia, o con preferencia, pigmentos del tipo orgánico. Los pigmentos del tipo orgánico pueden pertenecer a cualquiera de las series conocidas de pigmentos de tipo orgánico pero con preferencia son pigmentos -
5. de las series azoica, antraquinónica y otras policíclicas, y sobre todo la serie de la ftalocianina. Como ejemplos de estas clases de pigmentos, - pueden citarse pigmentos del tipo comunmente conocido como amarillos de bencidina (que se obtienen
10. acoplado bencidina tetrazotizada y derivados de la misma, con acilacetarilemidas), pigmentos de la serie quinacridona y con preferencia pigmentos de la serie ftalocianina, tal como ftalocianina de co
15. bre y sus derivados halógenos, tal como monocloro-ftalocianina de cobre.

- Los derivados nitrosados orgánicos que se hallan presentes en las composiciones de este -
20. invento, pueden obtenerse haciendo reaccionar un pigmento orgánico que contenga por lo menos un grupo amino primario o secundario con ácido nitroso. Los mencionados pigmentos orgánicos que contienen grupos amino primario o secundario pueden a su vez obtenerse por cualquiera de los métodos conocidos
25. para introducir grupos amino primario o secundario en pigmentos orgánicos. Por ejemplo, los pigmentos orgánicos clorometilados, pueden hacerse reaccionar con amoniaco o aminas primarias. Como ejemplos de estos pigmentos orgánicos clorometilados, pueden -
30. citarse bis-(clorometil)-isobenzantrona, ftalocia-

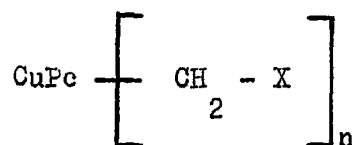


nina de cobre que contenga de 1 a 8 grupos clorometilo, bis- o tris-(clorometil)-4:4'-bis(6-metilbenzotiacil)azobenceno y clorometil-lin-quinacridona.

- Como ejemplos de las aminas primarias -
5. mencionadas, pueden citarse alquilaminas tales como metilamina, etilamina, isopropilamina, n-butilamina, ter-butilamina, octilamina, dodecilamina y cetilamina; aminas ciclicas alifáticas tales como ciclohexilamina, alquilenodiaminas tales como etilenodiamina
10. y hexametenodiamina; hidroxialquilaminas tales como β -hidroxietilamina y γ -hidroxipropilamina; y alquilenodiaminas substituidas, tales como γ -dimetilamino propilamina.

- Los pigmentos orgánicos clorometilados
15. pueden reaccionar con el amoniaco o las aminas primarias de tal modo que cada átomo de cloro se substituya por un grupo amino, por ejemplo como se describe en la Memoria de la Patente Británica número 972.805, o de tal modo que se produzca pigmentos polímeros orgánicos, como se describe en la Memoria -
20. belga número 651.510.

- Se prefiere que el derivado de pigmento nitrosado orgánico presente en las composiciones de este invento, sea un derivado nitrosado de un
25. compuesto de ftalocianina, de la fórmula





en la que CuPc representa el radical ftalocianina - de cobre; n, un entero de 1 a 8, y X, un grupo amino primario secundario. El grupo amino secundario representado por X es, con preferencia un grupo de la fórmula -NHR en el que R representa un átomo de hidrógeno o un radical alkilo, cicloalkilo, hidroxialkilo o aminoalkilo.

5. Las composiciones colorantes a que este invento se refiere, pueden obtenerse moliendo juntos un pigmento y un derivado nitrosado orgánico de pigmento, por ejemplo en medio acuoso o en un líquido o medio orgánico. La molturación puede realizarse por agitación rápida, si se desea en presencia de elementos o ayudas para la misma, tales como arena, 10. vidrio o cuentas de porcelana. Si se desea la composición colorante después de retirar cualquier elemento de molturación, puede aislarse por medios convencionales y secarse finalmente.

15. Las proposiciones de pigmento y derivado nitrosado de pigmento orgánico presentes en las composiciones colorantes de este invento, no son taxativas. Las composiciones colorantes que contienen cantidades de derivados nitrosados de pigmentos orgánicos, correspondientes a 1-20 % y especialmente 20. a 10 % en peso, del peso de pigmento, tienen propiedades excelente.

25. Como variante, las composiciones a que este invento se refiere pueden fabricarse moliendo un pigmento y un derivado orgánico de pigmento, que 30. contenga un grupo amino primario o secundario, por

310340



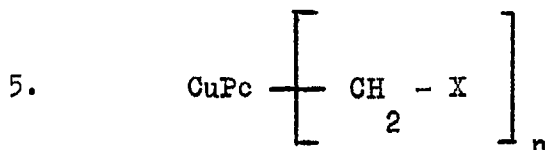
10 MAR. 1968

- ejemplo en un medio acuoso, y añadiendo luego un nitrito soluble en agua, por ejemplo nitrito sódico y, si es necesario, un ácido a la dispersión acuosa así obtenida. La molturación, puede llevarse a cabo ventajosamente por agitación o batido rápidos en medio acuoso con elementos de molturación en forma de partículas tales como arena, vidrio o cuentas de porcelana. Si se desea, al medio acuoso, puede incorporarse un ácido tal como el clorhídrico, acético, fórmico o fosfórico. La cantidad de nitrito usado dependerá del derivado orgánico de pigmento utilizado, y del grado de mejora que se pretenda obtener. En general, la cantidad de nitrito puede ser utilmente de 10 a 200 %. y, especialmente, de 25 a 100 % del peso del derivado orgánico de pigmento. Para fomentar la reacción entre el derivado de pigmento y el ácido nitroso, la mezcla puede agitarse con o sin los elementos de molturación, por ejemplo de 1 a 2 horas a 10°C - 50°C, - por ejemplo a la temperatura atmosférica. Cuando la reacción es completa o ha avanzado hasta el punto deseado, el medio puede alcalinizarse, por ejemplo con hidróxido sódico y la composición colorante puede aislarse por filtración o centrifugado, lavarse y secarse.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Una clase preferida de las composiciones de este invento, comprende un pigmento de ftalocianina elegido entre ftalocianina de cobre y monocloroftalocianina de cobre y un derivado nitrado de una ftalocianina de cobre, de la fórmula

- 30.

310340



10. en la que CuPc, n y X tienen los significados antes indicados.

Las composiciones colorantes de este invento, especialmente las composiciones colorantes de ftalocianina, son valiosas como materiales colorantes para pinturas, lacas, esmaltes, tintas de imprenta, materiales plásticos o análogos, y son resistentes a la floculación y al desarrollo de cristales en medio no-acuoso. Además, son superiores a las composiciones colorantes correspondientes, descritas en la Memoria de la Patente británica número 972.805 y en la Memoria de la Patente belga número 651.510, dado que son muy resistentes contra la difusión del material impreso de envoltura en los materiales grasos tales como el jabón.

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

EJEMPLO 1.

30. En un vaso ancho de acero inoxidable,-

310340



MAR. 1955

- provisto de agitador y que contiene 1.500 partes de cuentas de vidrio de 0,45 a 0,5 mm. de diámetro, se cargan 40 partes de monocloro-ftalocianina de cobre, 60 partes de ftalocianina de cobre forma alfa, 5 -
5. partes de tris(isopropilaminometil)ftalocianina de cobre (obtenida partiendo de la tris-clorometil ftalocianina de cobre, por el método descrito en la Patente británica número 972.805), 24 partes de ácido acético glacial y 371 partes de agua. El agitador -
10. se acciona a unas 1.880 revoluciones por minuto durante 1 hora. La dispersión se diluye a continuación con mil partes de agua, y se separa de las cuentas por tamizado a través de una tela metálica de metal Monel y se añade a la misma una solución de 5 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua. La mezcla se agita a la temperatura atmosférica durante 2 horas. Se añade solución de hidróxido sódico 2N hasta que el líquido es alcalino. La composición colorante azul se separa por filtración, se lava con
15. agua y se seca a 100°C. Es adecuada para usarse en tinturas, lacas, esmaltes, tintas de imprenta y materiales plásticos, y es resistente a la floculación. Comparada con una composición colorante obtenida de modo análogo pero sin emplear nitrito sódico, el producto es superior en cuanto a su resistencia a la difusión del material de envoltura en el jabón.

EJEMPLO 2.

30. Se repite el Ejemplo 1 utilizando en lugar de 5 partes de tris-isopropilamino-me

310340



- til ftalociánina, 4 partes de un condensado polímero de trisclorometil ftalocianina de cobre e isopropilamina, preparado como se describe en la Memoria de la Patente belga número 651.510, bajo la denominación -
5. "derivado I de pigmento polímero orgánico". Se obtiene una composición colorante azul análoga.

EJEMPLO 3.

- En un vaso de acero inoxidable, provisto de agitador y que contiene 1.500 partes
10. de cuenta de vidrio de 0,45 a 0,5 mm. de diámetro, - se cargan 40 partes de monocloroftalocianina de cobre, 60 partes de ftalocianina de cobre forma alfa, 5 partes del derivado colorante nitrosado orgánico obtenido como a continuación se describe, 24 partes de
15. ácido acético glacial y 371 partes de agua. El agitador se impulsa a unas 1.880 revoluciones por minuto durante 1 hora. La dispersión se diluye luego con - 1.000 partes de agua, las cuentas se separan por tamizado a través de una red de metal Monel y se añade
20. solución de hidroxido sódico 2N a la misma hasta que el líquido sea alcalino. La composición colorante - azul se separa por filtración, se lava con agua y se seca 100°C. Es adecuada para usarse en pinturas, lacas, esmaltes, tintas de imprenta y materiales -
25. plásticos.

El derivado nitrosado orgánico de pigmentos, usado en este Ejemplo, se obtiene como sigue:

- Se prepara tris(dimetilaminopropilaminometil)ftalocianina de cobre, agitando una mezcla de
30. 105 partes de 3-dimetilaminopropilamino y 364 partes

310340



- de tolueno a 20-25°C, añadiendo 100 partes de tris (clorometil)ftalocianina de cobre, durante 15 minutos, agitando durante dos horas a 20-25°C, elevando la temperatura a 90°C. durante 2 horas y agitando a 90-95°C. durante 16 horas. El tolueno se elimina por destilación en vapor y el producto se separa por filtración, se lava con agua y se seca. -
5. Una solución de 20 partes del producto en 400 partes de agua y 25,5 partes de ácido acético se agita a 20°C, mientras se añaden 5 partes de nitrito sódico. Después de la agitación a 20°C durante 30 minutos, se añade solución de hidróxido sódico 2N hasta la alcalinidad. La mezcla se agita a 90-95°C durante 30 minutos y el producto se filtra a continuación se lava con agua y se seca.
- 10.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 11 de Marzo de 1.964 bajo el número 10305/64 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 para la fabricación de una compo
- 20.
- 25.
- 30.

310340



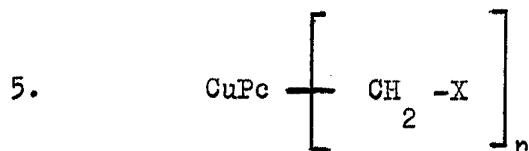
sición colorante", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento para la fabricación - de una composición colorante", caracterizado porque comprende el moler juntos un pigmento y un derivado nitrosado de un pigmento orgánico que contiene un grupo amino primario o secundario.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el derivado nitrosado se obtiene tratando con ácido nitroso un derivado orgánico de pigmento que contiene un grupo amino primario secundario.
15. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado, porque el porcentaje ponderal del derivado orgánico de pigmento es de 1 a 20%, preferentemente del 2 al 10 %.
20. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el pigmento es un pigmento orgánico.
25. 5ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª y 4ª, caracterizado, porque el pigmento es un pigmento de la serie ftalocianina.
30. 6ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª, 4ª y 5ª, caracterizado, porque el pigmento es ftalocianina de cobre.
25. 7ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª y 5ª, caracterizado porque el pigmento es monoclороftalocianina de cobre.
30. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el derivado orgánico de pigmento es un derivado nitrosado de un com

310340



puesto de ftalocianina de la fórmula



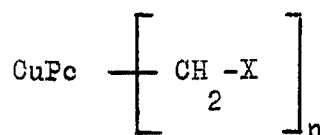
10. en la que CuPc representa el radical ftalocianina de cobre, n, representa un entero de 1 a 8 y X representa un grupo amino primario o secundario.

9ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el pigmento es un pigmento de la serie ftalocianina.

15. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 9ª, caracterizado, porque el pigmento es ftalocianina de cobre.

20. 11ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 9ª y 10ª, caracterizado, porque el pigmento es monocloroftalocianina de cobre

25. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9ª - 11ª, caracterizado, porque el pigmento orgánico que contiene un grupo amino primario o secundario, es un compuesto de ftalocianina de la fórmula



310340



en la que CuPc representa el radical ftalocianina de cobre, n, un entero de 1 a 8 y X, un grupo amino primario o secundario.

5. 13ª.- "Procedimiento para la fabricación de una composición colorante"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 MAR. 1935

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

GOMEZ ACEBO Y MODEY