

Case 2167



325967

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS
PIGMENTARIOS", a favor de la firma J.R. GEIGY, A.G.,
residente en BASILEA (Suiza). Nacionalidad suiza.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos preparados pigmentarios, a un procedimiento para la producción, a su uso en las tintas de imprimir, los barnices y los plásticos y asimismo, como productos industriales, a las tintas de imprimir, barnices y plásticos que contienen los preparados pigmentarios según el invento.

Los pigmentos que hayan de usarse para las tintas de imprimir deben estar distribuidos con extraordinaria finura en agentes de ligazón, o "vehículos", para ellos.

10. La necesaria finura de distribución se ha logrado hasta



325967

ahora molturando intensamente el pigmento en agentes de ligazón. Sin embargo, tales operaciones de molturación requieren mucho tiempo y mucho equipo, de modo que se hacia sentir la necesidad de preparados pigmentarios que pudieran

5. distribuirse más facilmente en los agentes de ligazón y que requieren poca o ninguna trituración durante su introducción en el vehículo.

- Por consiguiente, según procedimientos conocidos, se producian preparados pigmentarios en los que las partículas
10. las individuales de pigmento estaban envueltas por una resina natural. Tales preparados se obtienen, por ejemplo, precipitando un resinato metálico de resinas naturales, que sea solo ligeramente soluble en agua, de una solución acuosa en el pigmento finamente distribuido, por reacción de una sal
 15. soluble en agua de los ácidos correspondientes de resina natural con sales de calcio o de bario solubles en agua.

- Tales preparados pigmentarios pueden distribuirse con relativa facilidad en los agentes de ligazón, por ejemplo agitándolos o moliéndolos con ellos por breve tiempo;
20. pero tienen la desventaja de no ser muy estables en el almacenamiento, a causa de que la resina natural se oxida facilmente, lo que hace que las partículas pierdan dispersabilidad y se produzcan decoloraciones. Los preparados pigmentarios se han producido también ya precipitando resinas en
 25. una suspensión acuosa de partículas pigmentarias finamente distribuidas, para depositar una capa de resina sobre estas últimas, en presencia de ácidos grasos emulsionados o

325967



disueltos en dicha suspensión para reforzar la dispersión de los pigmentos. Sin embargo, tales preparados pigmentarios tienen la desventaja de la mala dispersabilidad en los disolventes orgánicos que forman parte de las tintas de imprimir, especialmente de las tintas de imprimir para grabado, y son demasiado viscosos cuando están dispersos en tales disolventes.

Además, los preparados pigmentarios de este tipo que se conocen, incluyendo los que contienen aminas de cadena larga de ácidos grasos como el ácido oléico, adolecen de los inconvenientes de estabilidad defectuosas en el almacenamiento, gran retención de disolvente, propiedades de secado correspondientemente defectuosas y bloqueo de las impresiones.

Ahora se ha descubierto que se obtienen preparados pigmentarios previamente dispersos que son estables durante períodos de almacenamiento prolongados, están prácticamente exentos de deterioro por oxidación y de causar efectos de bloqueo de las impresiones obtenidas con ellos, son fáciles de dispersar en los agentes de ligazón convencionales y los disolventes que forman parte de las tintas de imprimir, carecen de retención de disolvente y por lo tanto tienen secado rápido y resultan especialmente aptos para las técnicas de impresión de grabados, en aplicación al papel y productos celulósicos semejantes, si se mezclan y así se hacen reaccionar.

(a) en un medio acuoso carente de ácido graso y que contiene pigmento finamente distribuido.



- (b) una sal soluble en agua de ácido di-hidroabietínico monomérico, dimérico y/o superiormente polimérico y/o ácido tetrahidroabietínico, y/o productos de la esterificación parcial de estos ácidos, con una solución acuosa de un producto de adición ácido, soluble en agua, de una amina alicíclica o aromática que forma con dichos ácidos una sal ligeramente soluble o muy ligeramente soluble en agua, para precipitar así el correspondiente resinato amónico formado por la reacción consecutiva sobre las partículas, finamente distribuidas, de dicho pigmento, con el fin de formar una envoltura entorno a cada una de dichas partículas, siendo de preferencia la relación ponderal de pigmento a envoltura de 1:9 por lo menos, o más, según la superficie total del polvo pigmentario.

15. Por el hecho de que los propios pigmentos están ya en estado finamente disperso en las composiciones según este invento y no requieren trituración ulterior, tales composiciones se designan también como "predispersas".

Ejemplos de sales solubles en agua de ácidos

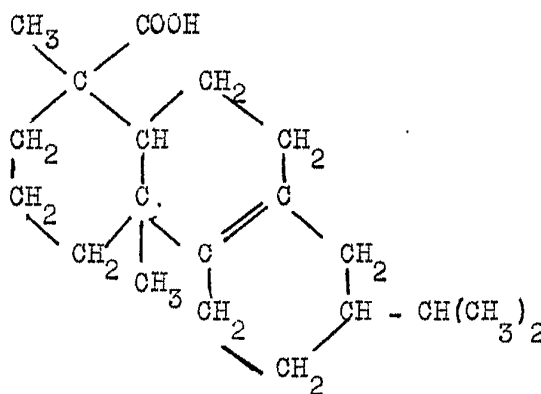
20. di- y/o tetra-hidroabietínicos monoméricos, diméricos o superiormente poliméricos según este invento son, por ejemplo, las sales sódica, potásica o amónica; de preferencia se usan las sales potásicas de estos ácidos, a causa de que tienen solubilidad en agua relativamente buena. Han demostrado ser particularmente aptas las sales potásicas del ácido
25. di-hidroabietínico o tetra-hidroabietínico monomérico y dimérico, o mezclas de estos ácidos; es decir, los compuestos

325967



de las fórmulas siguientes o mezclas de tales ácidos:

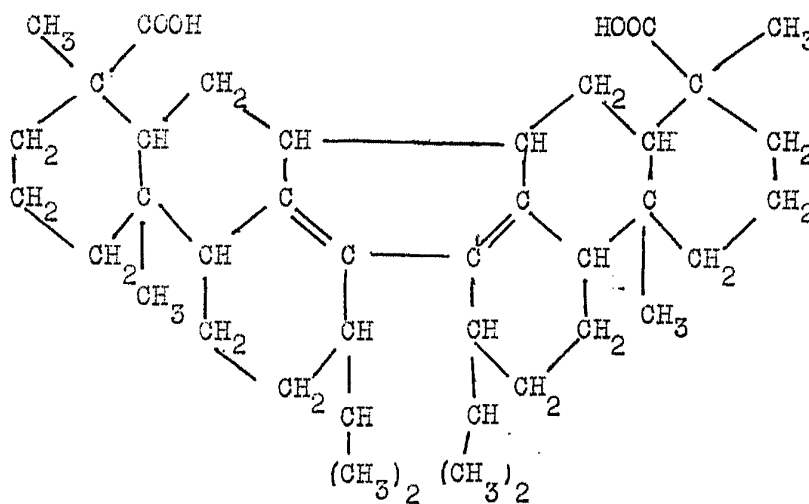
5.



10.

ácido dihidroabietínico

15.

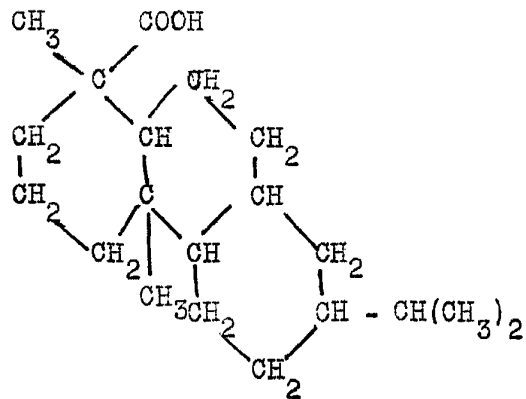


20.

ácido hidroabietínico dimérico



5.



ácido tetrahidroabietínico.

10. Los productos de esterificación parcial de los ácidos di- y tetra-hidroabietínicos monoméricos, diméricos y/o superiormente poliméricos son en particular ésteres de estos ácidos con alcoholes alifáticos saturados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 grupos hidroxílicos por molécula; dichos
15. productos de esterificación parcial presentan un índice de acidez de 80 por lo menos. Ejemplos de tales productos parcialmente esterificados son los ésteres de los ácidos mencionados con alcoholes alifáticos monovalentes bajos, en particular alcanoles como el metanol o el etanol; con dioles alifáticos,
20. como los alquilenglicoles, por ejemplo etilenglicol; o con polioles alifáticos, por ejemplo glicerina o pentaeritrita.

Los ácidos di- y/o tetra-hidroabietínicos monoméricos, diméricos y/o superiormente poliméricos y los productos parcialmente esterificados de estos ácidos pueden caracterizarse por

25. el coeficiente de tiocianógeno, el índice de acidez y el coefi-

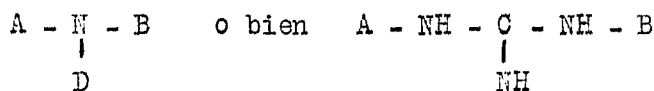


ciente de hidrogenación. Mezclas de estos ácidos que se hallan en el comercio, por ejemplo con los nombre comerciales de STAYBELITE[®] y DYMEREX[®], y productos comerciales de esta indole son particularmente aptos para usar en los preparados

5. según este invento. No se requiere pureza química completa.

Los productos de adición de ácido solubles en agua que se utilizan según este invento se derivan de mono- o poli-aminas aralifáticas o aromáticas primarias, secundarias o terciarias, y en particular de monoaminas secundarias o terciarias o de guanidinas. Estas aminas son de preferencia compuestos de las fórmulas

10.



en las que

15. A representa un radical aralifático o aromático y B y D, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático

En los radicales aralifáticos y aromáticos, el anillo arílico representa principalmente un radical de la serie bencénica, que puede contener substituyentes no colorantes y no ionógenos, por ejemplo grupos inferiores de alquilo o alcoxilo, como los grupos metilo, etilo, amilo, metoxilo o etoxilo, o halógenos como flúor, bromo y, en particular, cloro. Los radicales alifáticos en las posiciones de B y D contienen con ventaja 20. de 1 a 5 átomos de carbono y de preferencia están insubstituidos;

25.



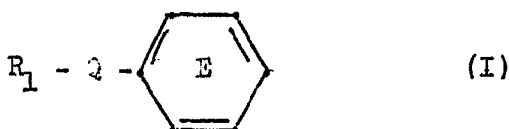
si están substituídos, ejemplos de substituyentes son los grupos de alcoxilo inferior, como el grupo metoxilo o etoxilo, halógeno hasta el número atómico 35, el grupo hidroxilo o el grupo ciano. Se destaca principalmente el grupo ciclohexilo 5; como radical cicloalifático en dichas posiciones.

Aminas aralifáticas apropiadas de las que se derivan los productos de adición de ácido utilizables según este invento son, por ejemplo: las monoaralquilaminas como la bencilamina, la 2-, 3- o 4-clorobencilamina, la 2- o 4-bromobencilamina, 10. la 3,4-di-clorobencilamina y la 2- o 4-metilbencilamina; las N-aralquil-N-alquilaminas como la N-bencil-N-metilamina o la N-(4-metilbencil)-N-metilamina; las N-aralquil-N-arilaminas como la N-bencil-N-fenilamina o la N-(4-metilbencil)-N-2-metilfenilamina; las N,N-diaralquilaminas como la N,N-dibencilamina; las 15. N,N-diaralquil-N-alquilaminas como la N,N-dibencil-N-metilamina; las N,N-dialquil-N-aralquilaminas, como la N,N-dimetil-N-bencilamina; las N,N,N,-triaralquilaminas como la N,N,N-tribencilamina; y las N-alquil-N-aralquil-N-arilaminas, como la N-metil-N-bencil-N-fenilamina. Las principales aminas aromáti- 20. cas apropiadas son: monoarilaminas como la fenilamina, la 2-, 3- o 4-clorofenilamina y la 2- o 4-metilfenilamina; las N-aril-N-alquilaminas, como la N-metilfenilamina y la N-metil-4-metoxifenilamina; las N-aril-N,N-dialquilaminas, como la N,N,-dimetil- o N,N-dietilfenilamina; las N,N-diarilaminas, como la 25. N,N-difenilamina o la N,N-di(2-metilfenil)-amina; las N,N-diaril-N-alquilaminas, como la N,N-difenil-N-metilamina o la



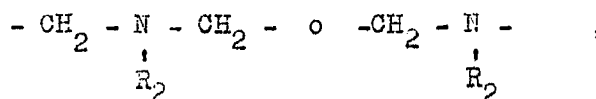
N,N-di-(2-metilfenil)-N-metil- o -N-etilamina; y N,N-di-
 -alquil-N-arilemina, como la N,N-dimetil-N-fenilamina o la
 N,N-dietyl-N-fenilamina. Ejemplos de las guanidinas aralifá-
 ticas que pueden usarse en la N,N-dibencilguanidina; de guanidi-
 5. nas N-aralifáticas-N'-aromáticas es la N-bencil-N'-4-metilfe-
 nilguanidina; y de guanidinas aromáticas apropiadas, la N,N'-
 -difenil- o N,N'-(di-2-metilfenil)-guanidina.

Resinatos amónicos particularmente ventajosos para
 utilizar como revestimientos según el invento son los derivados
 10. de amins aralifáticas y aromáticas o guanidinas en la fórmula I



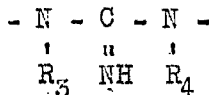
en la que

15. R_1 representa hidrógeno, un grupo alquílico inferior, el
 grupo fenílico o un grupo alquilfenílico inferior, y
 el anillo bencénico E puede también estar substituido
 por grupos alquílicos inferiores, es decir, el anillo
 bencénico E representa un radical fenílico, toluílico
 20. o xilílico, y
 Q representa uno de los radicales de las fórmulas





donde N está de preferencia ligado al anillo bencénico E, o de la fórmula



5. donde cada uno de los símbolos R_2 , R_3 y R_4 representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior.

Los grupos alquílicos inferiores que se han mencionado contienen ventajosamente de 1 a 4 átomos de carbono.

Aminas de la fórmula I particularmente aptas son las

10. N-araalquil-N-arilaminas, como la N-bencil-N-fenilamina o la N-metilbencil-N-fenilamina.

Las aminas mencionadas se usan con ventaja como productos de adición de ácido, en forma de sus halohidratos, como los clorhidratos o bromhidratos, o también en forma de sus acetatos.

15. En el procedimiento de este invento se usan tanto los pigmentos inorgánicos como los orgánicos, pero se prefieren estos últimos. Ejemplos de pigmentos inorgánicos son los pigmentos blancos como el dióxido de titanio, el óxido de zinc, el sulfuro de zinc o el sulfato de bario; el pigmento negro, como el negro de humo; pigmentos minerales coloreados, por ejemplo amarillo de óxido de hierro, amarillo de sulfuro de cadmio o de cromo; o pigmentos minerales básicos, por ejemplo el minio.

25. Los pigmentos orgánicos utilizados en las preparaciones según este invento que deban fácilmente suspendibles



- en soluciones acuosas, como se ha definido antes, y deben por lo tanto tener un tamaño de partículas que de preferencia no exceda de 15 micras, pueden pertenecer a las clases químicas de colorantes que son usuales en los pigmentos. Ejemplos
5. de ellos son los pigmentos azo, que pueden ser sin metal o pueden contener metal ligado en enlace complejo, tales como los complejos de cromo, de cobalto o de cobre, o grupos ácidos laqueados, por ejemplo grupos de ácido fulfónico que han formado lacas con calcio, bario o manganeso;
10. otras clases de pigmentos son las dioxazinas, las quinacridonas, las ftalocianinas, las antraquinonas, los indigoides, las lacas de colorantes básicos, las azometinas (por ejemplo, derivados de tetracloroisindolinona) o complejos metálicos de nitroso-naftenos.
15. Naturalmente, también pueden usarse en las composiciones pigmentarias de este invento mezclas de tales pigmentos.
- En la producción de revestimientos de resinato amónico insoluble en agua precipitados sobre las partículas de pigmento, es ventajoso preparar primeramente una solución
20. acuosa al 1 a 25%, y de preferencia al 5 a 15% aproximadamente, de la sal soluble en agua de los ácidos di- o tetra-hidroabietínicos monoméricos o poliméricos que se han descrito antes o de mezclas y/o ésteres parciales de estos ácidos, dispersar el pigmento en esta solución y luego añadir a la solución resul-
25. tante una solución acuosa que contiene el producto de adición de ácido, soluble en agua, de una amina aralifática o aromática, tal como se ha definido.



El contenido de producto de adición de ácido, soluble en agua, de una amina aralifática o aromática y de ácidos resínicos, según se ha definido, en las precipitaciones es, de preferencia, más o menos equivalente.

5. La relación ponderal de resinato amónico a pigmento depende ampliamente de la superficie específica de este último y debe ser de un 10:90 por lo menos en el caso de los pigmentos inorgánicos y mayor, o sea de un 15:85 por lo menos, en el caso de los colorantes pigmentarios orgánicos. En las preparaciones pigmentarias según este invento que se han definido para usar en las tintas de imprenta, se prefiere una proporción en la gama de 25:75 a 40:60.

15. Cuando se mantienen estas proporciones ponderales, el resinato amónico insoluble en agua se precipita y envuelve las partículas individuales de pigmento. El precipitado resultante de pigmento y resinato amónico se separa por filtración y de la torta del filtro se eliminan las sales inorgánicas solubles por lavado con agua. De esta manera se obtienen preparaciones pigmentarias de buena resistencia tintórea y que (a causa de que carecen de ácidos grasos) no se deterioran durante el almacenamiento, al mismo tiempo que (a causa de que carecen de sales corrosivas) no atacan las superficies metálicas de las instalaciones, por ejemplo las de los cilindros de cobre para impresión en relieve.

25. En contraste con las preparaciones pigmentarias conocidas, especialmente las que contienen ácido graso, las preparaciones pigmentarias producidas según este invento



5. pueden distribuirse fácilmente, con solo breve tiempo de agitación, en los agentes de ligazón, los vehículos y los componentes disolventes de las tintas de imprimir, aún después de haber guardado dichas preparaciones durante varios meses. En particular, tienen mucha mayor estabilidad frente a las influencias oxidantes que las preparaciones conocidas y duración de almacenamiento mucho más larga.

10. Los preparados pigmentarios según este invento manifiestan muy buen desprendimiento del disolvente y por lo tanto se secan muy pronto; las impresiones obtenidas con ellos están prácticamente exentas de efectos de bloqueo.

15. Es sobre todo sorprendente que el componente de resina de la preparación pigmentaria según este invento se disuelva muy bien en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por esta propiedad, las preparaciones pigmentarias según este invento pueden dispersarse bien en la mayoría de los ligantes o vehículos para lacas y disolventes para lacas utilizados en las tintas de imprenta y son por lo tanto excelentemente apropiadas para usar en tales tintas de imprenta. Como es natural, también pueden usarse en las lacas y los plásticos.

20. Ejemplos de ligadores y vehículos para las tintas de imprenta, las lacas y los plásticos que pueden colorearse con los preparados pigmentarios según este invento son los de origen natural, como las resinas naturales, los aceites secantes y el caucho. Otros materiales de esta clase son las sustancias naturales modificadas, como el caucho clorado, las resinas alquídicas modificadas por aceite o diversos derivados de

25.



celulosa, como la acetilcelulosa y la nitrocelulosa; y asimismo los materiales poliméricos orgánicos sintéticos obtenidos por polimerización, policondensación y poliadición. De esta última clase cabe mencionar los siguientes: el polietileno, el

5. polipropileno, el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el acetato de polivinilo, los ésteres de poliacrilonitrilo, los ésteres de ácido poliacrílico y los ésteres de ácido polimetacrílico; poliésteres, sobre todo los ésteres de peso molecular elevado de ácidos policarboxílicos aromáticos y alcoholes

10. polifuncionales; las poliamidas; los productos de condensación de formaldehído con fenoles; las llamadas resinas fenólicas y los productos de condensación de formaldehído con urea, tiourea y melamina; los llamados amino-plásticos; los poliésteres utilizados como resinas para pinturas y barnices, es decir tanto

15. las resinas saturadas como las resinas alquídicas, lo mismo que las resinas insaturadas como las resinas de maleinato; y, por último, los productos de poliadición o policondensación de epiclorohidrina con dioles o polifenoles, conocidos con el nombre de "resinas epóxicas".

20. Cabe subrayar que no solo pueden usarse los compuestos uniformes, sino también mezclas de polímeros y asimismo condensados mixtos y polímeros mixtos.

Ejemplos de disolventes utilizados en las lacas, los barnices, las pinturas y composiciones semejantes, que pueden colorearse con los preparados pigmentarios de acuerdo con este

25. invento, son los hidrocarburos aromáticos, hidroaromáticos y alifáticos, con inclusión de los hidrocarburos terpénicos, como



- el benceno, el tolueno, el xileno, el viniltolueno, el estireno y la bencina; pero en particular los alcoholes alifáticos monovalentes y polivalentes, por ejemplo el etanol, el isopropanol, el butanol, el alcohol bencílico y el octil-glicol; los
5. éteres alifáticos, por ejemplo el éter monometílico de etilenglicol, el éter monoetílico de etilenglicol o el éter monobutílico de etilenglicol; los ésteres alifáticos, por ejemplo el formiato de etilo, el acetato de etilo o el propionato de etilo; o las cetonas alifáticas, como la acetona, la metiletilcetona
10. o la metilisobutilcetona.

- A causa de su fácil dispersabilidad y de su estabilidad frente a la oxidación, los nuevos preparados pigmentarios pueden usarse para muchos fines. En particular, debido también a su escasa retención del disolvente, tienen buena aptitud para
15. la industria de la impresión de grabados, sobre todo para usar en las tintas de impresión en relieve, por cuanto en las tintas de imprimir que contienen los preparados pigmentarios según este invento el disolvente se evapora muy pronto y con gran facilidad, especialmente en las impresiones hechas sobre papel,
20. películas plásticas o láminas metálicas, especialmente láminas de aluminio.

- Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitarlo en ninguna forma. Las temperaturas se indican en ellos en grados centígrados y, cuando no se indique otra cosa,
25. los porcentajes deben entenderse como porcentajes en peso. I.C. significa INDICE COLORIMETRICO, segunda edición, 1956, publicado por la Society of Dyers and Colourists, de Bradford,



Inglaterra, y la American Association of Textile Chemists and Colorists, de Lowell, Mass., EE.UU.

EJEMPLO 1.

5. 304 partes de ácido dihidroabietínico se hierven en 2680 partes de agua y 56 partes de hidróxido potásico, hasta obtener una solución homogénea, que se purifica por filtración. Luego, por medio de un mezclador de turbulencia, se deslién en la solución filtrada 1500 partes de un turto de
10. prensa de beta-cupro-ftalocianina, de 20,0% de contenido sólido, y, una vez lograda la dispersión completa, se mezcla el conjunto con una mezcla de 197 partes de N-(4-metilbencil)-N-fenilamina, 100 partes de ácido clorhídrico industrial al 26,5% y 1670 partes de agua. Se prosigue la agitación durante
15. 30 minutos más, se separa por filtración el precipitado formado, se le descarga de las sales mediante lavado y se le seca. Se obtiene un preparado pigmentario azul, de fácil dispersión en los disolventes utilizados para las tintas de imprenta y las lacas.
20. Se obtienen preparados pigmentarios de propiedades semejantes cuando, procediendo de modo análogo al método que se ha descrito en este Ejemplo, se utilizan, en lugar del ácido dihidroabietínico monomérico, cantidades correspondientes de ácido tetrahidroabietínico o dihidroabietínico; o bien, en
25. lugar de la N-(4-metilbencil)-N-fenilamina, cantidades correspondientes de bencilamina, 2-, 3- o 4-clorobencilamina, 2-, 3- o 4-bromobencilamina, 3,4-diclorobencilamina, 2- o



- 4-metilbencilamina, N-bencil-N-metilamina, N-bencil-N-fenilamina, N,N-dibencilamina, N,N-dimetil-N-bencilamina, N,N-dimetilfenilamina, 2- o 4-metilfenilamina, N,N-difenilamina, N,N-di(2-metilfenil)-amina, N,N-dimetil-N-fenilamina, N,N'-dibencilguanidina, N-bencil-N'-fenilguanidina o N,N'-difenilguanidina.

EJEMPLO 2

10. Se hierven 306 partes de ácido tetrahidroabietínico en 2700 partes de agua y 40 partes de hidróxido sódico, hasta obtener una solución homogénea, que se purifica por filtración. Luego se elaboran en una mezcladora de turbulencia 8370 partes del pigmento azoico 4-cloro-2-nitranilina \longrightarrow o-cloroacetanilida, en forma de un turto de prensa de 35,1/2 de contenido sólido, y, mientras se prosigue la agitación, se añaden 211 partes de N-(etilbencil)-N-fenilamina, disueltas en 100 partes de ácido clorhídrico al 36,5% y 1800 partes de agua. Al cabo de otros 30 minutos de agitación, se separa por filtración el precipitado formado, se le exime de la sal por lavado y se le seca.
15. Se obtiene un preparado pigmentario amarillo, fácil de dispersar en los disolventes utilizados para las tintas de impresión en relieve.
- 20.

25. De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1 se obtienen los preparados pigmentarios predispersos que siguen, con tal de emplear las cantidades correspondientes de los ingredientes respectivos ("resinato" significa aquí la sal de la mezcla de ácido resínico utilizada en el Ejemplo 1):



- (a) 500 partes de resinato de N,N-di-(o-toluil)-guanidinio
3000 partes de negro de anilina (I.C. 50440)

5. Esta preparación de pigmento negro es fácil de dispersar en forma coloidal en tolueno, benceno, bencina, etanol, acetona y acetato de etilo.

- (b) 500 partes de resinato de N,N-dibencil-amonio
500 partes del pigmento bis-[4,5,6,7-tetracloroisocindolin-1-on-3-iliden]-difenilendiamina-(4,4').

10. Esta preparación de pigmento anaranjado es fácil de dispersar coloidalmente en tolueno, benceno, bencina, etanol, acetona y acetato de etilo.

- (c) 300 partes de resinato de N,N-dimetil-N-fenilemonio
15. 700 partes del pigmento bis-[4,5,6,7-tetracloroisocindolin-1-on-3-iliden]-3,3'-dimetoxi-difenilendiamina-(4,4').

20. Esta preparación de pigmento rojo es fácil de dispersar coloidalmente en tolueno, benceno, bencina, etanol, acetona y acetato de etilo.

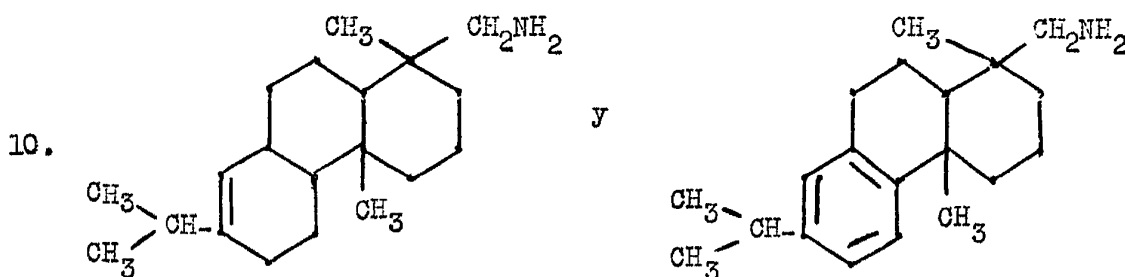
- (d) 400 partes de resinato de N,N-difenil-guanidinio
600 partes del pigmento isoviolantrona violeta (isodibenzantrona, Venkataraman, "Chemistry of Synthetic Dyes" II, págs. 974 y siguientes).

25. Esta preparación de pigmento violado es fácil de dispersar coloidalmente en ligantes y disolventes utilizados



para las tintas de imprenta y los barnices, tales como tolueno, benceno, bencina, etanol, acetona y acetato de etilo.

5. (e) 500 partes del resinato de una mezcla de aminoalquil-
-polihidrofenantreno constituida por las
aminas de las fórmulas



15. en la proporción molecular de 1:1 aproximadamente,
2000 partes de rodamina, laqueada con ácido fosfo-tungsten-molíbdeno.

20. El preparado de pigmento violado obtenido puede dispersarse con facilidad, en forma coloidal, en los ligantes, los vehículos y los disolventes que se utilizan en las tintas de imprimir y en los barnices.

25. Se obtienen preparados pigmentarios predispersos de propiedades igualmente buenas si se repiten los Ejemplos 1 ó 2 usando, en lugar del pigmento que se utiliza en ellos, una cantidad igual de cada uno de los colorantes, respectivamente, que se reseñan en la Tabla que sigue. El matiz correspondiente



se indica en la última columna de la Tabla.

TABLA

	Ejem- plo	Pigmento	Matiz de la preparación pigmentaria
5.	3	4-nitro-1-aminobenceno → acetoacetilfe- nilamida	amarillo
	4	4-cloro-2-nitro-1-aminobenceno → aceto- acetil-(2-clorofenilamina)	amarillo
10.	5	4-cloro-1-aminobenceno → 1,3-dihidro- xiquinolina, laca de níquel	verde amarillento
	6	2-cloro-4-nitr-1-aminobenceno → 2- -hidroxinaftaleno	rojo
15.	7	2,5-dicloro-1-aminobenceno → (2-metoxi- fenilamida) de ácido 2-hidroxinaftalen- -3-carboxílico	rojo
	8	ácido 5-cloro-4-metil-2-aminobencen-1- -sulfónico → 2-hidroxinaftaleno, laca de bario	rojo
20.	9	4,4'-dicloro-3,3'-diaminobencil ⇒ acetoace- til-(4'-metilfenilamida)	amarillo
	10	3,3'-diclorobencidina ⇒ acetoacetilfenil amida	amarillo
25.	11	3,3'-diclorobencidina ⇒ acetoacetil-(2,4- -diclorofenilamida)	amarillo



Ejem plo	Pigmento	Matiz de la preparación pigmentaria
	12 3,3'-diclorobencidina \rightleftharpoons 1-(4-metil- fenil)-3-metil-5-hidroxipirazol	anaranjado
5.	13 3,3'-diclorobencidina \rightleftharpoons 1-fenil-3- carboetoxi-5-hidroxipirazol	rojo
	14 negro de anilina (I.C. 50440)	negro
	15 bis-4,5,6,7-tetracloroisindolin-1-on- -3-iliden/-difenilendiamina-(4,4')	anaranjado
10.	16 bis-4,5,6,7-tetracloroisindolin-1-on- -3-iliden/-3,3'-dimetoxi-difenilendia- mina-(4,4')	rojo
	17 isoviolantrona violeta (isodibenzatro- na, Venkataraman, "Chemistry of Synthetic Dyes" II, pág. 974 y siguientes)	violado
15.	18 cupro-ftalocianina	azul
	19 hexadecaclorocupro-ftalocianina	verde
	20 azul indantreno (Karrer, "Organische Chemie", pág. 657)	azul
20.	21 quinacridona, forma gamma	carmin
	22 quinacridona, forma beta	violado
	23 ácido 1,4-dihidroxi-antraquinon-2-sulfó- nico, laca de aluminio	violado
25.	24 complejo de 2-nitrosoafteno-hierro	verde
	25 anaranjado brillante indantreno GR, de la fórmula	



Ejemplo	Pigmento	Matiz de la preparación pigmentaria
5.		anaranjado
26	rodamina de la fórmula	
10.		laqueada con ácido fosfo-tungsten-molibdico rojo
15.	27 violeta cristal de la fórmula	
20.		laqueada con ácido fosfo-tungsten-molibdico violado



Ejemplo	Pigmento	Matiz de la preparación pigmentaria
28	tioíndigo de la fórmula	
5.		clarete
10.	<p>29</p> <p>mezcla de bis-$\sqrt{4,5,6,7}$-tetracloro-isoindolin-1-on-3-iliden-1-metilfenilendiamina y cupro-ftalocianina microcristalina de la forma beta, en la proporción ponderal de 1:1</p>	verde
	30	dióxido de titanio blanco
15.	31	amarillo de óxido de hierro, Fe(O)OH amarillo
	32	sulfuro de cadmio, CdS amarillo
	33	amarillo de cromo, PbCrO ₄ amarillo
20.	34	negro de humo negro

325067



EJEMPLO 35

5. Por medio de una mezcladora de turbulencia, se deslien 10 g de la preparación pigmentaria obtenida según el Ejemplo 1 en una solución de 40 g de la resina fenólica conocida con el nombre comercial de BECKAZITE (Reichhold Chemie, Hausen, Brugg, Suiza) en 50 partes de tolueno

10. Se obtiene una tinta para imprimir en relieve, azul y muy homogénea, que tiene muy buena aptitud para las industrias gráficas y que no presenta retención del disolvente cuando se aplica a los substratos que se han mencionado antes.

EJEMPLO 36

15. 10 g de la preparación pigmentaria obtenida según el Ejemplo 2 se dispersan en 30 g de una mezcla técnica de xileno. Se combina esta dispersión con 60 g de una solución de 17 g de una nitrocelulosa soluble en éster al 65%, de viscosidad mediana y con un contenido de nitrógeno de 10,8 a 12,2% y 11 g de un éster butílico de ácido poliacrílico, de escasa viscosidad, en una mezcla de 34 g de butanol y 38 g de acetato de butilo.

20. Se obtiene una laca amarilla, extraordinariamente homogénea, que se seca rápidamente al aire. Esta laca es apta, en particular, para tintas de impresión que han de usarse sobre películas.

325967



EJEMPLO 37

Se disuelven en 8 g de estireno 2 g de la preparación pigmentaria obtenida según el Ejemplo 1. A esta solución se añaden 88 g de un maleinato de triálquilenglicol que contiene 25% de estireno y luego se añaden a esta mezcla 0,2 g de naftenato de cobalto y 1,8 g de peróxido de metiletilcetona. La mezcla obtenida se vierte en un molde la forma deseada y se propolimeriza.

Se obtienen artículos polimerizados moldeados en plástico y coloreados homogéneamente de azuk.

325967



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 5255/65 del 14 de abril de 1965.

5. 1. Procedimiento para la preparación de productos pigmentarios, caracterizado por mezclarse y hacerse así reaccionar, en un medio acuoso que contiene pigmento finamente distribuido, una sal soluble en agua de ácido di- y/o tetra-hidroabietínico, monomérico, dimérico y/o superiormente polimérico, y/o productos de la esterificación parcial de estos ácidos, solución que carece de ácido graso o de sales de ácido graso, con una solución acuosa de un producto de adición de ácido, soluble en agua, de una amina aralifática o aromática que forma con dichos ácidos una sal ligeramente, o muy ligeramente, soluble en agua.
- 10.
- 15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el uso, como producto de adición de ácido soluble en agua de una amina aralifática o aromática, del halohidrato o el acetato de una amina de la fórmula I

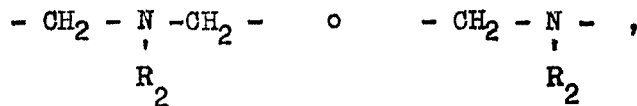




en la que

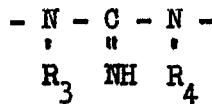
R₁ representa hidrógeno, un grupo alquílico inferior, el grupo fenílico o un grupo alquifenílico inferior; el anillo bencénico E puede también estar substituido por grupos alquílicos inferior; y

5. Q representa uno de los radicales de las fórmulas



en cuyo caso N está de preferencia ligado al anillo bencénico E, o

10.



donde R₂, R₃ y R₄ representan cada uno hidrógeno o un grupo alquílico inferior.

15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por el uso del halohidrato o el acetato de una N-araquil-N-aril-amina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el uso de un ácido dihidroabietínico monomérico o dimérico.

20.

5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque las preparaciones pigmentarias están constituidas en esencia por un pigmento y una envoltura de resinato amónico, desprovisto de ácido graso, en torno a cada una de las partículas de pigmento, envoltura que es lige -

25.

-28-
325967



ramente o muy ligeramente soluble en agua y está constituida por el resinato de ácido di- y/o tetra-hidroabietínico monomérico, dímérico y/o superiormente polimérico y/o productos de la esterificación parcial de estos ácidos y una emina aralifática o aromática.

5.

6.- Procedimiento para la preparación de productos pigmentarios.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10.

Barcelona, para Madrid, a 13 de abril de 1966.

p.a.

JAIME ISERN

M. D.

Modelo LUIS REY PADILLA