

Case 2210\*



328858

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN PIGMENTO MONO-AZOICO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un nuevo pigmento monoazoico, un procedimiento para su preparación, su utilización para pigmentar material orgánico de alto peso molecular, y como producto industrial, el material pigmentado con ello.

5.

Es bien conocida la necesidad de pigmentos amarillos bien sólidos a la luz, brillantes y de color fuerte, en especial para la preparación de colores para imprimir para la impresión polícroma gráfica. En especial se busca el amarillo verdoso, puro, que resulta por ejemplo de la proposición normalizada CEI 12-64 de la escala de color europea

10.



328858

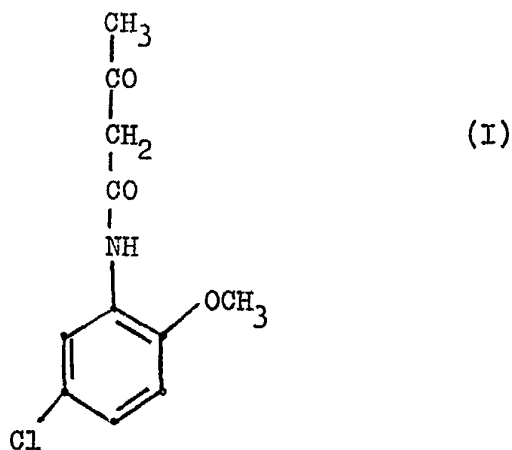
para la impresión en relieve, que en combinación o mediante impresión superpuesta con pigmentos azules sirve para preparar tonos verde brillantes. Usualmente los pigmentos deben mostrar en las tintas tipolitográficas, asimismo en un contenido elevado de pigmento buenas propiedades de fluidez y en la impresión brillantez y transparencia.

5.

Ahora se ha hallado un pigmento monoazoico, que en amplias masas, satisfacen estas exigencias. Este pigmento se obtiene al copular el compuesto diazoico de 1-amino-2-metoxi-

10.

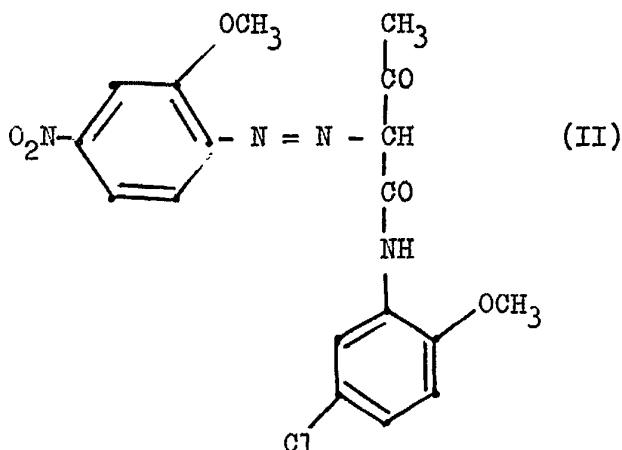
4-nitrobenceno con un compuesto de la fórmula I



20.

para llegar a un pigmento monoazoico de la fórmula II:

328858



10. La copulación se realiza convenientemente en solución o suspensión acuosa, de preferencia debilmente ácida, en especial ácida acética. Para acelerar la copulación o influenciar en la forma del pigmento originado se puede adicionar en la mezcla de copulación, agentes auxiliares en si conocidos, por ejemplo disolventes orgánicos inertes miscibles con agua, como alcanoles inferiores, por ejemplo metanol, etanol, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, ácidos alifáticos inferiores, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, amidas de ácidos grasos inferiores, como dimetilformamida o ciertas bases de nitrógeno terciarias, por ejemplo trietanolamina o piri-  
dina, además pequeñas dosis de disolventes orgánicos no miscibles con agua, como hidrocarburos aromáticos, eventualmen-
- 15.
- 20.

328858



- te halogenados o nitrados, por ejemplo benceno, tolueno, clorobenceno, nitrobenceno o tetrahidronaftalina, además también dispersantes no ionógenos, anionactivos o cationactivos - como tales son en especial apropiados productos de
5. adición en una dosis varias veces estequiométrica en óxido de alquileo, especialmente óxido de etileno, sobre alcoholes grasos o ácidos grasos, además productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos con formaldehído y además resinas o jabones resinosos, coloides protectores, como caseína
10. y metilcelulosa, además aceites, plastificantes o substratos sólidos e incoloros, como sulfato de bario o hidrato de alumina.
- El nuevo pigmento monoazoico precipita inmediatamente tras la copulación de la mezcla reaccional. Se aísla en forma usual tras filtración y lavado y se purifica. Según
15. cada objeto de utilización deseado puede secarse y molerse la torta de pigmento bruto, elaborar la masa y pasta acuosas o fluir en medio orgánico. El pigmento también se deja elaborar con agentes auxiliares, como resinas de soporte, para preparaciones granulosas o pulverulentas.
20. Para mejorar la intensidad de color y/o modificar el tono de color, el nuevo pigmento se puede preparar en caso deseado, asimismo en mezcla con otros pigmentos. Así puede sustituirse por ejemplo hasta el 30% del componente diazoico o del componente de copulación de la fórmula I
25. por otro componente diazoico de la serie de la nitranilina o bien por otro componente de copulación de la serie de la acetoacetanilida.

328858



- El pigmento monoazoico, según la invención, es apropiado para pigmentar materiales orgánicos de alto peso molecular, en primer lugar tintas tipolitográficas para la industria gráfica, sobre todo para la impresión de papel. Sin embargo el pigmento también se puede utilizar para otros objetos, en los cuales entran en consideración pigmentos monoazoicos similares de la serie de la acetoacetanilida, por ejemplo en colores de pintura sobre base oleosa, como en colores de aceite de linaza, o sobre bases acuosas, como en colores de dispersión, en barnices de diferentes clases, como por ejemplo barnices nitro, de resinas alquídicas a al fuego, para la preparación de papel pintado y papel colorado, para la tinción de masas de papel, para laminados de papel, además para pigmentar materias artificiales, como de polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, en especial cloruro de polivinilo duro, así como deresinas endurecibles, de ésteres de celulosa, en especial para la tinción de filamentos de seda viscosa y seda al acetato, así como para el estampado por pigmento y el fulardeado de textiles, etc.
5. El nuevo pigmento tiñe estos materiales en tonos muy intensos de color y sólidos a la luz, amarillo verdosos, puros. La solidez al aceite y a los disolventes del nuevo pigmento amarillo es buena para un pigmento de esta clase. En la utilización para la impresión gráfica es además de mencionar la buena fluidez de las tintas tipolitográficas preparadas con él. Las impresiones con el pigmento obtenible especialmente con utilización conjunta de colofonia en la copulación, se caracteriza además por la inmejorable
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

328858



5. brillantez y transparencia. La transparencia es especialmente muy deseada en la impresión polícroma y en la tinción de filamentos de seda artificial. La elevada intensidad de color deseada del nuevo pigmento permite la producción de tintas tipolitográficas de color intenso bien fluidificables y películas prensadas delgadas proporcionalmente.

10. Es especialmente sorprendente el hecho de que todas estas propiedades valiosas se presentan en el producto de copulación según la invención, mientras que los pigmentos previamente conocidos carecen de una u otra pureza, de la buena fluidez en ligantes o del tono de color amarillo verdoso.

15. Frente a los importantes pigmentos amarillos de la serie de la bencidina, el nuevo pigmento muestra la ventaja de que su preparación se realiza sin inconvenientes, ya que se renuncia a la 3,3'-diclobencidina perjudicial. Frente al pigmento descrito en la patente norteamericana nº 3.032.546, de 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno diazoado y acetoacet-(2-metoxianilida) muestra la ventaja de un tono de color amarillo verdoso y corresponde practicamente a las normas CEI arriba citadas, sin que se deban efectuar mezclas con otros pigmentos. Esto permite, en combinación con pigmentos azules apropiados, la preparación de tonos verdes puros, mientras que con el pigmento previamente citado, comparativamente, se alcanza tonos verdes esencialmente turbios, en lugar de tonos verdes oliva. El nuevo pigmento aventaja ampliamente varias veces el amarillo más conocido de 1-amino-2-nitro-4-clorobenceno diazoado y de acetoacet-(2-cloranilida) de la patente norteamericana nº 1.059.599 res-

20.

25.

328858



- pecto a su intensidad de color considerada (por ejemplo en tintas tipolitográficas). Este pigmento monoazoico previamente conocido tiene por ello la gran desventaja de que no permite la preparación de tintas tipolitográficas amarillas bien fluidificables con elevada intensidad de color, El pigmento, según la invención, es además significativamente más sólido a la luz que el pigmento citado, de la patente norteamericana nº 1.051.565, de 1-amino-2-metoxi-4-nitro-benceno y acetoacet-(2-cloranilida). Pigmentos monoazoicos similares del 1-amino-2-nitro-4-metoxibenceno isómero, según la patente alemana nº 461.499 muestran comparativamente tonos amarillo rojizos menos deseado. Otro amarillo de acetoacet-(2-metoxi-5-cloro-4-nitroanilida), según la patente alemana nº 402.869 precisa un coste un poco más elevado en la preparación y son además de solidez a la luz un poco más inferior y más debilidad de color que el nuevo pigmento según la invención.
- 5.
- 10.
- 15.

- El nuevo pigmento reúne, en forma hasta ahora no mostrada, elevada intensidad de color, un tono amarillo verdoso puro, muy buena solidez a la luz, para tintas tipolitográficas que poseen solidez a los disolventes y al sobrelaqueado, escasa absorción al aceite y muy buen comportamiento flúido; además las impresiones preparadas con él muestran una brillantez inmejorable y una buena transparencia. Esta combinación de propiedades valiosas es asimismo sorprendente porque el pigmento amarillo de 1-amino-
- 20.
- 25.



2-metoxi-4-nitrobenceno y acetoacet-(3-cloroanilida) es debilmente coloreado y de solidez a la luz muy inferior.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En ellos las temperaturas se indican en grados Celsius.

5. EJEMPLO 1.

- 1,68 g de 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno se disuelven en 50 cc de ácido <sup>acético</sup>/glacial, después de lo cual todavía se adiciona a la solución 12 cc de ácido clorhídrico 10n. A esta mezcla se adiciona a continuación, bajo agitación, una solución de 0,76 g de nitrito sódico en 190 g de agua, la solución de sal diazoica así obtenida se agita a temperatura ambiente, todavía durante 3 minutos, se adiciona a esta mezcla 60 cc de solución de acetato sódico 2n e inmediatamente a continuación se copula, luego en el término de 3 minutos se instila a gotas una solución de 2,49 g de acetoacet-(2-metoxi-5-cloroanilida) en 50 cc de metanol en la solución de la sal diazoica. La suspensión de pigmento originada se calienta luego todavía durante 5 minutos a 56-58°, se filtra sobre un nuche, el residuo se lava hasta neutralidad con agua, se seca a 50° y se pulveriza.

- El pigmento así preparado es apropiado sobresalientemente para la preparación de tintas tipolitográficas bien fluidificables para las industrias gráficas y da impresiones amarillo verdosas muy intensas y puras, de buena brillantez y transparencia y muy buena solidez a la luz. En combinación con tintas tipolitográficas azules son obtenibles, por ejemplo en impresión polícroma, tonos verdes muy puros.

328858



EJEMPLO 2

8,40 g de 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno se mezclan como polvo fino, en 75 cc de ácido clorhídrico 2n bajo agitación y se agita durante 2 horas a 25°. Luego se adiciona a la mezcla 60 g de hielo desmenuzado y se diazoa la amina a 0-2° mediante instilado a gotas de 10,35 g de solución de nitrito sódico al 33,3% durante aproximadamente una hora.

5. Por otra parte se disuelve 12,65 g de acetoacet-(2-metoxi-5-cloroanilida) en 400 g de agua y 37,5 cc de lejía de sosa 2n a 20°, se adiciona todavía 25 cc de solución de acetato sódico 2n, 1,25 g de un producto de adición de 20 moles de óxido de etileno en alcohol estearílico y 150 g de hielo a la solución y seguidamente se deja instilar a gotas bajo constante agitación a 3-5°, 45 cc de ácido acético 2n a esta mezcla.

10. A la suspensión fina así preparada de los componentes de copulación se deja afluir en el término de 30 minutos, bajo agitación, la solución diazoica fría, clara y luego se eleva la temperatura, en el término de una hora a 40°. Después el pigmento formado se filtra sobre el nuche, se lava hasta neutralidad, se seca a 50° y se pueriza. Da en tintas tipolitográficas, impresiones amarillo verdosas, similarmente intensas y puras, que el pigmento obtenido según el ejemplo 1.

15. Se adiciona todavía a la solución alcalina de los componentes de copulación, 4,0 g de un jabón de colofonia



- al 45% (sal sódica), disuelto en 40 cc de agua, y se trabaja en forma usual igual a como se indica en el ejemplo, se obtiene un pigmento amarillo, con el que se obtiene impresiones especialmente buenas en transparencia y brillantez inmejorable.
- 5.

EJEMPLO 3

- 168 g de 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno se agregan, como polvo fino y bajo agitación en una mezcla de 300 cc de ácido clorhídrico 10n y 1200 cc de agua y se agita durante la noche. Luego se adiciona a la mezcla 1200 g de hielo desmenuzado y se diazoa la amina a 0-5° durante unos 10 minutos mediante introducción de 207,0 g de solución de nitrito sódico al 33,3%. La reacción de nitrito debilmente positiva se agita en frio todavía durante una hora.
- 10.

15. Por otra parte se disuelven a 20° 256 g de acetoacet (2-metoxi-5-cloranilida) en 4500 cc de agua y 200 g de lejía de sosa (30%), la solución se trata con 85 g de acetato sódico cristalizado y 25 g de un producto de adición de 20 moles de óxido de etileno en alcohol estearílico, disuelto en 250 cc de agua, se diluye con 2000 g de hielo y seguidamente se deján afluir bajo constante agitación a 0-5°, en 10 minutos, 135 g de ácido acético (80%).
- 20.

- A la suspensión fina así preparada de los componentes de copulación se deja afluir inmediatamente a continuación y en el término de 30 minutos, bajo agitación, la solución
- 25.

328858



diazoica fría y clara, con lo que la temperatura se mantiene por debajo de 10° mediante ulterior adición de hielo.

Luego, la suspensión formada de pigmento se calienta a 40° en el término de 2 horas mediante insuflación de vapor. En

5. caso de que todavía sea demostrable compuesto diazoico, se adiciona un poco de componente de copulación, disuelto en lejía de sosa diluida, hasta que la reacción diazoica es negativa.

10. Luego el pigmento se filtra, se lava hasta neutralidad, se seca a 60° y luego se pulveriza.

15. El pigmento así preparado permite la preparación de tintas tipolitográficas muy intensas de color y bien fluidificables para las industrias gráficas, con las que se producen impresiones amarillo verdosas intensas y puras de muy buena solidez a la luz, buena brillantez e inmejorable transparencia.

20. Si se adiciona a la solución alcalina del componente de copulación, todavía 80 g de un jabón de colofonia al 45% (sal sódica), disuelto en 800 cc de agua y se procede usualmente, igual a como se indica anteriormente, se obtiene una impresión gráfica de pigmento amarillo especialmente transparente y brillante, que es apropiado en combinación con tintas tipolitográficas/<sup>azules</sup> por ejemplo en impresión policroma para producir tonos verdes especialmente puros.

328858



EJEMPLO 4

1,00 g del pigmento preparado, según el Ejemplo 3, párrafos 1 a 4, se mezcla finamente sobre una mezcladora Engelsmann con 4,00 g de barniz de imprimir de la composición

5.

29,4 % de aceite de linaza-aceite litográfico (300 poises)

67,2% de aceite de linaza-aceite litográfico (20 poises)

10.

2,1% de octoato de cobalto (8% de Co) y

1,3% de octoato de plomo (24% de Pb)

y luego con ayuda de un cliché en el procedimiento tipográfico se estampa con  $1 \text{ g/m}^2$  sobre papel couché. Se obtiene un tono amarillo verdoso, intenso y puro con buena transparencia y buena brillantez. En la cromotipia de tres o cuatro colores se produce mediante impresiones superpuestas sobre azul, tonos verdes muy brillantes.

15.

El pigmento también es apropiado para otros procedimientos de impresión, como impresión en huecograbado, impresión offset, impresión flexo, y aquí da resultados en especial muy buenos.

20.

EJEMPLO 5

3,2 g del pigmento preparado, según el Ejemplo 3,

328858



- párrafos 1 a 4 se mezclan con 0,8 g de ftalocianina de cobre (forma alfa), 36,0 g de hidrato de alumina y 60,0 g de barniz de imprimir para formar tintas tipolitográficas, que se estampan con ayuda de un cilindro de gelatina sobre papel couché blanco. Se obtiene una impresión de color verde pura de muy buena intensidad de color.
- 5.

328858

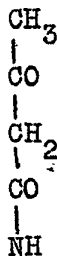


N O T A

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. 9638/65 del 9 de Julio de 1965.

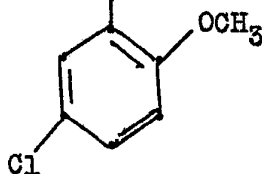
5. 1. Procedimiento para la preparación de un pigmento monoazoico, caracterizado porque el compuesto diazoico de 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno se copula con un compuesto de la fórmula I,

10.



(I)

15.

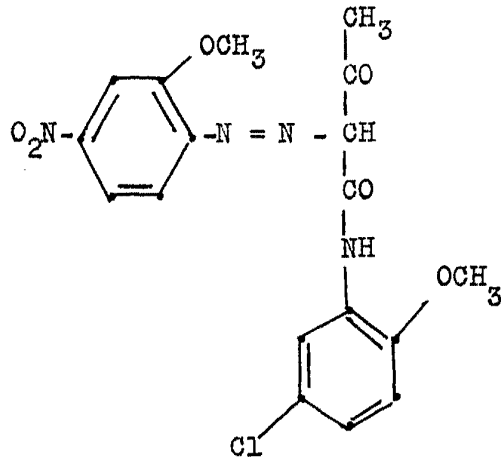


20. para llegar a un pigmento monoazoico de la fórmula II,

328858



5.



10. 2. Procedimiento para la preparación de un pigmento monoazoico,

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, a 8 de Julio de 1966

p. a.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ