



331949

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UN PIGMENTO AZOICO".

Memoria descriptiva

5 Con el desarrollo, que avanza rápidamente, de la industria gráfica han ido aumentando constantemente, en estos últimos años, las exigencias que las tintas de imprenta y los pigmentos empleados en ellas tienen que satisfacer. Para obtener impresiones de un color intenso en las máquinas de imprenta cada vez más rápidas y de menor transmisión de color, se emplean tintas de imprenta de color más intenso y más fluidas. Los pigmentos standard empleados para ellas desde hace años no pueden ya satisfacer estos requisitos, que aumentan constantemente. Modificando las condiciones de fabricación y empleando adecuadas adiciones se ha tratado de obtener pigmentos más adecuados.

- 10

Así, por ejemplo, añadiendo tensidas aniónicas y/o catiónicas, durante o después de la fabricación de los pigmentos, se ha podido obte-



1967

ner mayores intensidades de color.

15 Se ha tratado de suprimir la sinterización de los cristales primarios y el aumento del tamaño medio de gránulos en la distribución de los gránulos -que se han observado ya a temperaturas de 60° a 80°C. durante el secado de la torta de filtración del pigmento- mediante la adición de resinas o de jabones de resina, y de evitar así las pérdidas de intensidad de color relacionadas con la sinterización. Especialmente la
20 simultánea adición de jabones de resina y de tensidas catiónicas ha conducido a aumentos de intensidad de color en estos pigmentos.

Sin embargo, estas medidas han conducido en casi todos los casos a un empeoramiento de las propiedades de fluidez de los pigmentos en las tintas de imprenta.

25 Por otra parte, para mejorar las propiedades de fluidez de los pigmentos de las tintas de imprenta, se ha tratado de modificar las propiedades de sus gránulos. Esto se consigue, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico en fase flúida y heterogénea en presencia de tensidas aniónicas, y especialmente de agentes de dispersión a base de ácidos nftalinsulfónicos condensados con formaldehído, o en presencia de emulgadores y de un disolvente no soluble en agua, como por ejemplo benzol o diclorobenzol. El aumento de los gránulos así conseguidos conduce a productos flúidos. Sin embargo, éstos son casi siempre de color más débil y la ventaja de su mayor fluidez vuelve a perderse en parte debido al
30 empleo necesario de mayores cantidades de pigmento.

Tampoco con una combinación de las medidas descritas se consigue obtener resultados satisfactorios desde todo punto de vista.

40 Para el huecograbado, tiene una particular importancia, por su frecuente empleo, el pigmento azoico constituido por 3,3'-diclorobencidina sobre anilida acetacética. Por tanto, se atribuye en la práctica la mayor importancia a una favorable fluidez de este pigmento en las tintas de imprenta hidrocarbурadas.

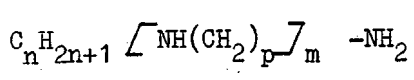
45 Ahora bien, se ha comprobado que se pueden mejorar esencialmente las propiedades técnicas de empleo, y especialmente la fluidez y la intensidad de color de un pigmento azoico obtenido por acoplamiento de 3,3'-diclorobencidina tetrazotada con anilida acetacética sometiendo el pigmento, en



1967

50 presencia de aminas alifáticas y/o de sus sales con ácidos grasos de bajo peso molecular, a un prolongado tratamiento térmico a temperaturas de 80-130°C. La duración del tratamiento térmico depende en primer lugar de la elevación de las temperaturas empleadas. En general, la duración de la acción de las aminas y respectivamente de sus sales en el campo indicado de temperatura es de aproximadamente 1-6 horas.

55 Como aminas alifáticas adecuadas son de considerar, ante todo, los compuestos de la fórmula

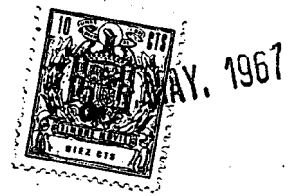


60 donde n representa 0 o 7 - 22, m representa 0 - 6 y p representa 2 o 3, no pudiendo ser 0 simultáneamente n y m. También pueden emplearse mezclas de las aminas anteriormente mencionadas. A menudo, es también ventajoso emplear las aminas juntamente con sales de aminas, y preferiblemente con las sales de las aminas con ácidos grasos de bajo peso molecular.

65 Como aminas, son de considerar especialmente las aminas obtenidas de los ácidos grasos fácilmente accesibles, como la caprilamina, la laurilamina, la palmitilamina, la estearilamina, la araquilamina y la behenilamina, así como la amina de grasa de sebo y la amina de grasa de coco obtenibles a partir de mezclas de ácidos grasos que se hallan en la naturaleza. Como di- y poliaminas menciónense a título de ejemplo: la etilendiamina de grasa de sebo, propilendiamina de grasa de coco, esteariltriethylentetramina, dietilentriamina, pentaetilenhexamina y dipropilentriamina. Como sales de las aminas se emplean preferiblemente las sales con ácidos grasos de bajo peso molecular, como por ejemplo el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico y similares.

70 Generalmente para el tratamiento del pigmento azoico según la presente invención se emplean las aminas y/o sus sales en cantidades de aproximadamente un 1 - 30% en peso, y preferiblemente de un 3 - 15% en peso, referido al peso del pigmento azoico.

75 Para la ejecución del procedimiento de la presente invención, el pigmento azoico puede ser tratado con la amina en seco o en presencia de agua.



80 a las temperaturas indicadas, El tratamiento térmico puede emprenderse
en presencia de la amina en reposo o en constante mezcla, amasado o agi-
tado. El pigmento azoico obtenido de manera conocida puede ser mezclado
con la cantidad deseada de la amina antes o después de la separación
del agua madre. El pastel prensado de filtración obtenido puede ser adi-
85 cionado con la amina directamente o con adición de agua. Sin embargo,
ha resultado ventajoso realizar la mezcla de la amina con el pastel
prensado de pigmento con el contenido de agua menor posible del pastel
de prensado y en estado pastoso. En principio, es también posible aña-
dir y mezclar la amina con el pigmento ya secado, lo que sin embargo no
se hará en general por consideraciones de economía. En general, después
90 de la uniforme e íntima mezcla de la amina con el pigmento, se emprende
inmediatamente el tratamiento térmico. Si la amina fué mezclada con el
pigmento hidratado, el tratamiento térmico puede verificarse a continua-
ción del secado. Corrientemente, se emplearán para ello condiciones re-
lativamente suaves según la presente invención, así como, preferiblemen-
te, temperaturas de 80 - 115° C. Cuando menos, se harán subir sólo por
95 corto tiempo a valores superiores, por ejemplo de 130° C., las tempera-
turas.

Si el calentamiento se verifica en fase líquida y heterogénea, se
eligen preferiblemente temperaturas del límite superior, por ejemplo
comprendidas entre 110° y 130° C., y se prolonga la duración del calen-
100 tamiento por un tiempo de preferiblemente 3 - 6 horas. Convenientemente,
se trabaja en recipiente cerrado a presión superior a la atmosférica.

Mediante el tratamiento según el procedimiento de la presente inven-
ción, se obtiene un pigmento que, en una tinta de imprenta, revela con
propiedades de fluidez muy considerablemente mejoradas, una intensidad
105 de color netamente superior a la del pigmento sin tratar.

En los ejemplos siguientes de ejecución, las partes, siempre que no
se indica explícitamente otra cosa, son partes en peso, y los porcenta-
jes son porcentajes en peso.

Ejemplo 1-

110 Se tetrazotan de manera en sí conocida
506 partes de 3,3'-diclorobencidina y se acoplan con
740 partes de anilida acetacética. Después de la filtración se mezcla ín-
timamente la torta prensada de filtración con.



115 90 partes de propilendiamina de grasa de sebo y a continuación se seca en un armario con circulación de aire a 60° C. Luego, se calienta a 95° C. el producto seco y se mantiene durante 3 horas a esta temperatura. Previo enfriamiento, se muele de manera corriente el producto así obtenido.

120 El examen técnico de empleo se verifica en un barniz de huecograbado corriente del comercio a base de resina fenólica/toluol, de un contenido de sólidos del 50%. La tinta de imprenta, constituida por un 15% de pigmento, un 20% de toluol y un 65% del barniz descrito, es triturada durante 15 minutos en un molino de 400 r.p.m. y de un diámetro de cuerpos molidores de 3 mm. 24 horas después de la trituración, se traza la curva
125 de fluidez con un viscosímetro registrador de estructura. Los valores de fluidez indicados a continuación son calculados partiendo de la curva de fluidez y admitiendo para la tinta de imprenta un cuerpo de Bingham. Los mismos se revelan directamente proporcionales al tiempo de salida de vaso DIN (véase DIN nº 53211), correspondiendo los grandes valores
130 numéricos del valor de fluidez a largos tiempos de salida.

La tinta de imprenta obtenida de la manera anteriormente descrita con el pigmento según la invención es bien fluida y revela un valor de fluidez de 400. La tinta de imprenta obtenida de manera análoga con un pigmento no tratado ulteriormente revela un valor de fluidez muy superior
135 a 10.000, es altamente viscosa y muy tixotrópica, no pudiendo ser vertida desde una botella invertida.

La tinta de imprenta es mezclada con adición de una tinta de huecograbado blanca de dióxido de titanio de modo que el pigmento de color y el pigmento blanco se encuentran en una relación de 1:20. La tinta
140 de imprenta obtenida es empleada en una máquina de huecograbado con un tiempo DIN de salida en vaso de 30 segundos. Para determinar la intensidad de color de estas impresiones, se las compara con una escala de intensidad de color. Como pigmento de comparación se empleó, para la preparación de dicha escala, el colorante disazoico preparado de manera conocida según el método arriba descrito, pero no tratado ulteriormente.
145 Las distintas impresiones de dicha escala fueron obtenidas con una distinta relación entre el pigmento de color y el pigmento blanco en la tinta



de imprenta, difiriendo cada vez en un 10% en su intensidad de color.

150 La intensidad de color así determinada es, en el caso del pigmento tratado anteriormente según la invención, superior en un 40% a la del pigmento no tratado anteriormente. El tono de color se encuentra desplazado ligeramente hacia el rojo. Las tintas producidas con otros dispositivos trituradores (molino de bolas, agitador rápido) revelan resultados correspondientes.

155

Ejemplo 2

Se mezclan en una mezcladora de artesa doble 1.800 partes de torta prensada de filtración del colorante disazoico obtenido de la manera descrita en el Ejemplo 1, de un contenido de colorante del 35%, con

160

63 partes de propilendiamina de grasa de sebo, se secan y se calientan posteriormente durante 2 1/2 horas a 105° C. Luego, se muele el colorante tratado anteriormente. El examen técnico de empleo realizado como en el Ejemplo 1 revela un valor de fluidez de 12 y una intensidad de color superior en el 35% a la del pigmento no tratado anteriormente.

165

Ejemplo 3

Se seca a 60° C. y se muele la torta prensada de filtración obtenida como en el Ejemplo 1. Las

170

625 partes de pigmento en polvo así obtenidas son mezcladas bien en una amasadora con

125 partes de propilendiamina de grasa de coco y

250 partes de agua, y se calientan durante 8 horas a 90°C. en el armario de secado. El valor de fluidez de la tinta de imprenta preparada de la manera anteriormente indicada es de 8 y la intensidad del color es superior en un 25% a la del pigmento no tratado anteriormente.

175

Ejemplo 4

Se introducen en un recipiente con agitador rápido, por ejemplo del tipo del "Cowles Dissolver" (véase por ejemplo "Seifen, Ole, Fette, Wachsé", nº 11 (1959), páginas 315 - 316).

180

1.500 partes de una torta prensada de filtración del colorante disazoico



1967

obtenido como en el Ejemplo 1, de un contenido de pigmento del 42% en una solución de

185 90 partes de acetato de propilendiamina de grasa de sebo en poca agua, y se mezclan. Se saca la mezcla, se calienta ulteriormente durante 1 hora a 115° C. y se muele a continuación. La tinta de huecograba- do tiene un valor de fluidez de 55 y la intensidad del color es su- perior en el 20% a la del colorante no tratado según la invención, estando desplazado el tono de color más hacia el verde que en el 190 pigmento obtenido según el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

Se calientan a una temperatura de 130°C. y se mantienen a esta tem- peratura durante 5 horas:

195 3.500 partes de torta prensada de filtración del colorante disazoico del Ejemplo 1, de un contenido de colorante del 18%, en un reci- piente cerrado con agitador, en presencia de 65 partes de acetato de amina de grasa de coco y 25 partes de dietilentriamina. Previo enfriamiento, se filtra el pig- mento y se seca a 60° C. El valor de fluidez de la tinta de hueco- 200 grabado es de 60. La intensidad del color es superior en el 15% a la del colorante no tratado.

Para el ulterior examen técnico de empleo, se prueba este producto de la siguiente manera en la impresión de libros:

205 Se tritura en un mezclador de tres rodillos una tinta de imprimir libros constituida por un 20% de pigmento, 68% de agente de liga, 6% de cera de polietileno al 33% en aceite mineral, y 6% de aceite mineral. Como agente de liga se emplea un barniz corriente 210 del comercio para la impresión de libros. Se examina el comporta- miento técnico de impresión de la tinta en una máquina de imprenta Offset y el comportamiento reológico con un viscosímetro de caída de barra. Las propiedades de color son determinadas mediante impres- 215 siones realizadas en papel blanco y negro con cantidades iguales de colorante y con un aparato de impresión de prueba.



MAY. 1967

220

En estas pruebas, la muestra tratada ulteriormente según la invención revela, además de un mejor comportamiento técnico de impresión y de una más baja viscosidad, una intensidad de color superior en un 25% y un tono de color algo más rojo en comparación con el pigmento no tratado ulteriormente según la invención.

Otros ejemplos del tratamiento según la invención pueden verse en la Tabla siguiente.

Tratamiento del pigmento

Examen técnico de empleo

Ejemplo	Tratamiento según el Ejemplo nº	Adición en peso %	Amina	Temperatura (°C.)	Duración (h)	Valor de fluidez	Intensidad de color en comparación con el testigo sin tratar	Matriz en comparación con el testigo sin tratar
225	5	12	Acetato de amina de grasa de sebo	120	2	30	80:100	Ligeram. más rojo
230	3	3	Dipropilentríammina					
	5	10	Acetato de propilendiamina de grasa de sebo	130	4	80	85:100	Algo más rojo
235	2	25	Propilendiamina de grasa de sebo	130	0,75	2	80:100	Más rojo
	2	3	Propilendiamina de grasa de sebo	105	5	500	70:100	Ligeram. más rojo
240	4	8	Acetato de oleilamina y Pentaetilhexammina	110	2	115	85:100	Algo más rojo



1967





1967

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 8 de octubre de 1.965 bajo el número F 47 378 IVc/8m, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

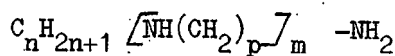
245

REIVINDICACIONES

=====

- 1). Procedimiento para el tratamiento de un pigmento azoico obtenido por acoplamiento de 3,3'-diclorobencidina tetrazotada con anilida acetacética, caracterizado por someterse el pigmento, en presencia de 1 - 30% en peso de aminas alifáticas y/o de sus sales con ácidos grasos de bajo peso molecular, a un tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 80 y 130°C.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse aminas de la fórmula general

250



255

- donde n representa 0 o 7-21, m representa 0-6 y p representa 2 o 3, no pudiendo 0 ser simultáneamente n y m - o sales de dichas aminas con ácidos grasos de bajo peso molecular.

- 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por emplearse las aminas y/o sus sales en cantidades del 3-15% referido al peso del pigmento.

260

- 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por realizarse el tratamiento térmico en presencia de la amina durante un tiempo de 1-6 horas.

- 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por realizarse el tratamiento térmico en presencia de las aminas y/o de sus sales en ausencia de agua o de diluyentes.

265



Y. 1967

6). "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UN PIGMENTO AZOICO".

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 5 de Octubre de 1.966

ba