

P.-39.094

FW 5478

357143

Memoria descriptiva



1988

10 AGO 1988

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS
MEISTER LUCIUS & BRUNING

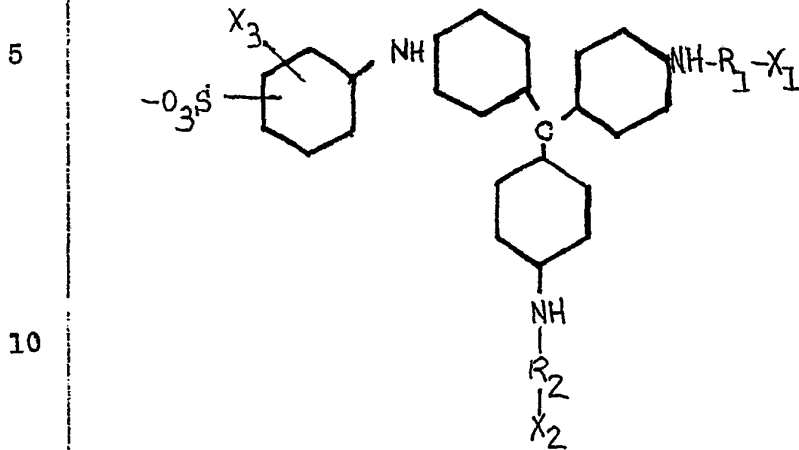
entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION DE ACIDOS ARIL-
PARA-ROSANILINSULFONICOS" (Clase Internacional C09d)



Es conocido que las pastas acuosas de pigmentos de la serie de los ácidos arilpararosanilinsulfónicos de la composición general.



en la cual R_1 y R_2 significan enlaces directos o radicales arileno, X_1 , X_2 y X_3 significan átomos de hidrógeno o de halógeno, o grupos alcohol, alcoxi o nitro, no pueden ser transformadas por un procedimiento técnico de secado, en polvos de pigmento de color intenso, utilizables en la técnica de aplicación.

15

A causa de su pronunciada propiedad hidrófila, las tortas comprimidas húmedas de estos colorantes se secan para formar aglomerados duros, los cuales ya no pueden ser descompuestos por la sollicitación mecánica normal al triturar en la amasadora de tres rodillos para la producción de las correspondientes pastas de estampación. Por lo tanto, los colorantes secos, tal como están, son inservibles para la utilización de tintas de impresión.

20

25

Estas dificultades se describen en numerosas publicaciones (E.K. Fischer, Am. Ink. Maker 23 (1945), cuaderno 12; patente USA 2.153.515; patente alemana -

30

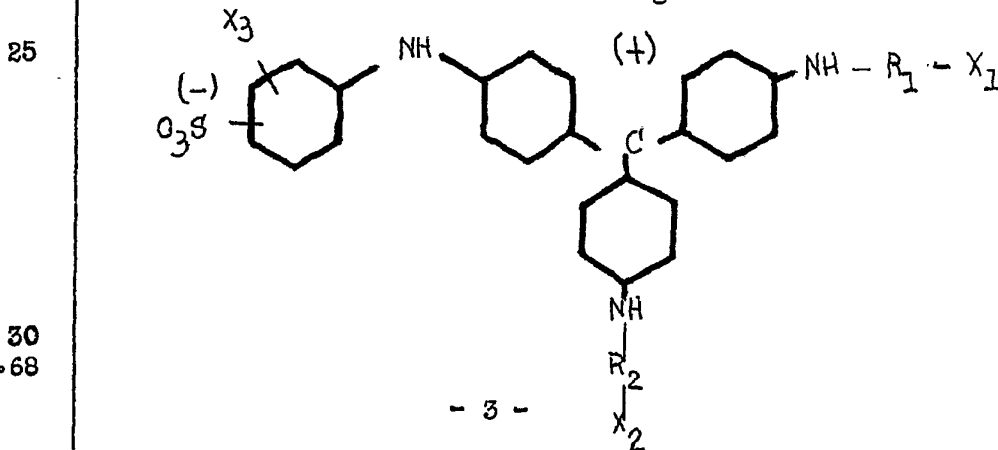


390.812 Kittel, "Pigmente", página 569).

5 Para la utilización de los colorantes citados en calidad de pigmentos es sin embargo requisito necesario un procedimiento de secado. Por lo tanto, se describieron diferentes rodeos con el fin de superar las dificultades al secar. El método más usual lo constituye el denominado procedimiento de "Flush". De acuerdo con este, se llega, según es conocido, por amasado de las pastas de pigmento acuosas con barnices de aceite de linaza, a pastas de Flush anhidras de los pigmentos colorantes empleados en aceite de linaza con un contenido de colorante de aproximadamente 40%.

10 Sin embargo, este procedimiento hace necesario un alto lujo técnico. Sus defectos consisten sobre todo en la necesidad de emplear grandes máquinas amasadoras que trabajan de manera discontinua, que están sometidas a una alta abrasión. Además, las propiedades del barniz de aceite de linaza empleado, cuya proporción es de 60% en peso de la pasta de Flush obtenida, no pueden ser acomodadas a la compatibilidad con los barnices de estampación y aditivos empleados para la fabricación de pastas de estampación.

20 Se ha encontrado ahora que los ácidos arilpara rosanilinsulfónicos de la fórmula general





en que R_1 y R_2 significan enlaces directos o radicales -
arileno, sobre todo radicales fenileno o naftileno, X_1 , X_2
y X_3 significan átomos de hidrógeno, cloro o bromo, grupos
nitro, sulfonamido o alcohilo o alcoxi de 1 a 3 átomos de
5 carbono, significando X_1 o X_2 solamente átomos de hidróge-
no en el caso en que R_1 o R_2 representan enlaces directos,
pueden ser transformados en pigmentos fácilmente dispersa-
bles de alta intensidad de color y blandura de grano, aña-
diendo a las suspensiones acuosas de los pigmentos, prepa-
10 rados según un procedimiento conocido, de la fórmula antes
indicada, que se obtienen por adición de ácidos minerales
a las soluciones acuoso-alcalinas de los colorantes cita-
dos, una emulsión acuosa de aglutinantes de procedencia
vegetal, animal o sintética a temperaturas entre aproxima-
15 damente 60°C y aproximadamente 100°C, preferiblemente entre
aproximadamente 80°C y aproximadamente 90°C, y mezclando
íntimamente. La duración de la agitación se encuentra ge-
neralmente entre 5 minutos y una hora, y preferiblemente
entre 15 y 30 minutos. Convenientemente, el tratamiento -
20 posterior se realiza filtrando con succión los pigmentos,
lavándolos con agua, secándolos finalmente a temperaturas
por debajo de 100°C, preferiblemente entre aproximadamente
50 y aproximadamente 70°C.

Emulsiones acuosas apropiadas, que se aplican
25 según el invento son, por ejemplo, emulsiones acuosas de
aceites secantes y/o aceites no secantes, tales como por
ejemplo aceites de linaza, aceites de madera, aceites de
soja, aceites de semilla de algodón, aceites de tall, acei-
tes de cacahuete, aceites de pesaado, aceite de ricino o -
o de ricineno, aceites minerales para husos y aceites poli



merizados. Preferiblemente, se utilizan aceites de linaza o aceites de pescado crudos, cocidos u oxidados por corriente de aire, o mezclas de estos aceites. De igual manera, -
son apropiadas emulsiones de barnices de resina. Como barnices de resina se han de entender soluciones de resinas naturales y/o sintéticas, así como de otros formadores de película naturales o sintéticos de aceites minerales, aceites sintéticos o aceites vegetales, así como mezclas de -
estos. En este caso, según la finalidad de utilización de los pigmentos, los aceites o barnices de resina precedentemente citados pueden ser reemplazados parcial o totalmente por aceites minerales de fraccionamiento preciso con un punto de ebullición entre aproximadamente 200 y aproximadamente 400°C.

En calidad de emulgentes para estas emulsiones acuosas pueden servir productos aniónicos o no ionógenos, Ejemplos de compuestos aniómicamente activos son carboxilatos tales como palmitato de sodio, jabón de Marsella, sales de productos de acilación de ácidos aminocarboxílicos y sarcósidos acilados con ácidos grasos, sulfatos tales como sales de aceites de ricino sulfatados de ésteres o amidas de ácidos carboxílicos sulfatados, sulfatos de alcoholes grasos primarios y secundarios con 12 a 18 átomos de carbono, sulfatos de alcoholes polivalentes alcoholados que además pueden estar esterificados o eterificados, y sus productos de sustitución y sulfatos de alcanolaminas aciladas, sulfonatos, por ejemplo de ácidos grasos, sus ésteres y amidas, y de alcoholes grasos, éteres y nitrilos, ácidos alcohilsulfónicos primarios y secundarios, sulfonatos con enlaces del tipo de éster, éter o amida, sulfona-

30
9.8.68



5 tos de ésteres y amidas de ácidos policarboxílicos y ácidos sulfónicos aromáticos e hidroaromáticos de bajo peso molecular, ácidos aril- y alcoholaril-sulfínicos y sus derivados, ácidos sulfámicos de peso molecular superior y sus sales, y ácidos sulfínicos de peso molecular superior y sus sales. En calidad de compuestos no ionógenos se consideran: polialcoholes sustituidos, agentes tensioactivos a base de monosacáridos y polisacáridos, acetilen-glicoles de peso molecular superior, óxidos de alcoholeno de peso molecular superior, poliglicol-éteres sustituidos (aductos de óxidos de etileno), tales como alcoholpoliglicoléteres, alcoholfenilpoliglicoléteres y acilpoliglicoléteres con 12 a 18 átomos de carbono en el radical alcohol, aminas grasas oxietiladas, así como sulfatos de poliglicoléteres sustituidos.

10

15

Las emulsiones acuosas son añadidas en cantidades tales que en 100 partes en peso de polvo colorante acabado están contenidas preferiblemente aproximadamente 10 a 50 partes en peso de aglutinante anhidro.

20 Según el presente procedimiento se obtienen pigmentos con un contenido de colorante hasta de aproximadamente 80 a 90%, que pueden ser dispersados con extraordinaria facilidad en los aglutinantes usuales en la industria de las tintas de estampación y por lo tanto proporcionan estampados mucho más detallados que los secados de manera normal. La ventaja lograda de esta manera puede ser medida de terminando la dureza de los granos o la blandura de los granos, a saber determinando el número de los pasos a través de la amasadora de tres rodillos que son necesarios para lograr un tamaño de partículas de 5 micras.

25

30



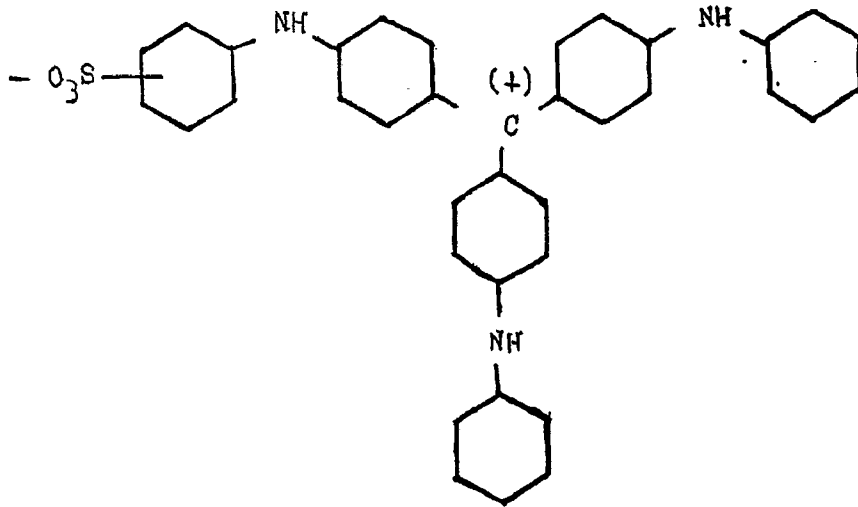
El método de Flush descrito en la bibliografía para pigmentos no puede ser aplicado a la clase de colorantes del presente invento, ya que esta clase concierne a pigmentos hidrófilos que contienen grupos de ácidos sulfónico, que reaccionan con agentes humectantes actiónicamente activos, disociando su estructura en forma de sales internas. La consecuencia es que en presencia de un agente humectante catiónicamente activo sufre considerables pérdidas de intensidad de color. Además, frente a los disolventes enumerados en las citas bibliográficas indicadas, son extraordinariamente sensibles, siendo activas ya cantidades de unos pocos tantos por ciento de disolventes. La sensibilidad se muestra de nuevo en una disminución muy pronunciada de la intensidad de color.

El presente procedimiento es también especialmente apropiado para un modo de trabajo continuo.

La utilización de estos polvos en lugar de pastas de Flush constituye un avance técnico en la industria de las tintas de estampación por el hecho de que pueden ser transformados con cualquier aglutinante en tintas de estampación para la impresión offset o de huecograbado, y por lo tanto pueden ser empleados de manera universal.

Otras ventajas con relación a las pastas de Flush son la más fácil manipulación, la mejor aptitud de los polvos para ser dosificados, la cantidad de ser almacenados durante más tiempo, y por lo tanto la independencia de variaciones indeseables de viscosidad.

Ejemplo 1.- 1.100 partes en peso de la torta comprimida húmeda al 18% en peso de ácido trifenilpararosanilín-mono sulfónico de la fórmula,



5

10

15

20

25

(que corresponden a 200 partes en peso de colorante al 100%) son mezcladas con 2000 partes en peso de agua. Después de añadir 80 partes en peso de lejía de sosa al 48%, la mezcla es calentada hasta 90 a 100°C, siendo separado por destilación el disolvente todavía presente. A partir de la solución roja obtenida se precipita de nuevo el colorante con 122 partes en peso de ácido clorhídrico concentrado, se mantiene durante 15 minutos a 90-100°C, después se enfría hasta 55°C y se ajusta a un valor de pH de aproximadamente 4 a 5 con lejía de sosa diluída. A continuación, se añade una emulsión de 34,4 partes en peso de aceite de linaza oxidado por corriente de aire, 17,6 partes en peso de un aceite mineral de fraccionamiento preciso que hierve entre 300 y 330°C, y 8 partes en peso de un emulgente a base de sarcósidos acilados con ácido graso en 800 partes en peso de agua, y se agita vigorosamente durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente se filtra con succión, se lava hasta dejar libre de sal y se seca a 60°C. Se obtienen aproximadamente 260 partes en peso de un polvo colorante azul al 80% en peso que, a

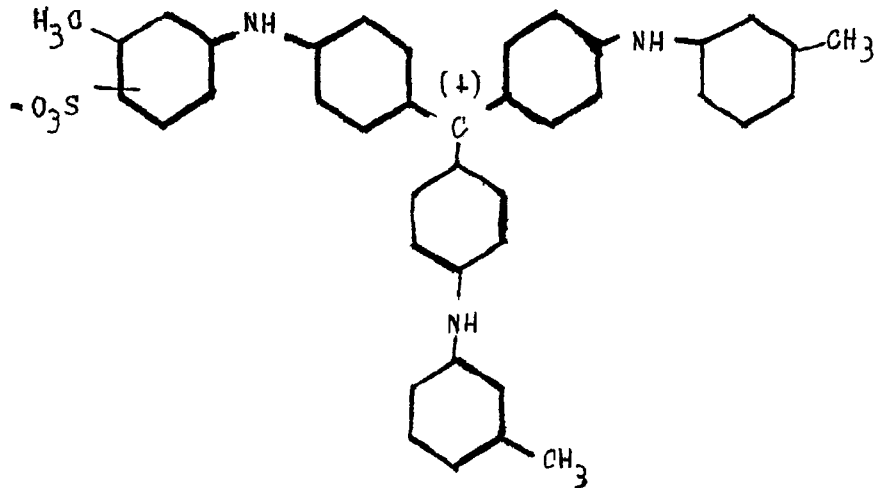
30
9.8.68



diferencia de los secados de manera normal, puede ser incorporado con facilidad en barnices de estampación.

Ejemplo 2.- 1.330 partes en peso de la torta comprimida húmeda aproximadamente al 15% en peso de ácido trimeta-

5



10

15

son mezcladas con 2000 partes en peso de agua. Después de añadir 80 partes en peso de lejía de sosa al 48%, se calienta a 80-90°C hasta que todo el colorante se ha disuelto. A partir de la solución roja obtenida se precipita de nuevo el colorante con 122 partes en peso de ácido clorhídrico concentrado, se mantiene durante 15 minutos e aproximadamente 80°C, después se enfría hasta 50°C y se ajusta a un valor de pH de aproximadamente 4,5 con lejía de sosa diluída. Acto seguido, se añade una emulsión de 32 partes en peso de aceite de pescado oxidado por corriente de aire, 20 partes en peso de aceite de esperma de ballena y 8 partes en peso de un emulgente a base de un alcohol grasoso sulfato en - 800 partes en peso de agua, y se agita vigorosamente durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente se filtra con succión, se lava hasta dejar libre de sal y se seca a 50 a 60°C. Se obtienen aproximadamente

20

25

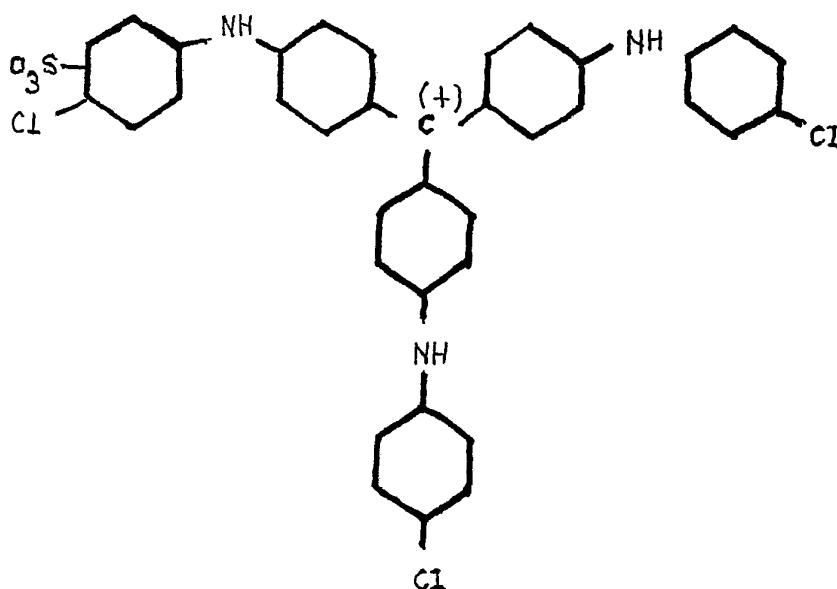
30

9.8.68



260 partes en peso de un polvo de pigmento violeta al 80% en peso que, a diferencia del colorante secado de manera normal, puede ser incorporado, con mucha facilidad en barnices para estampaciones.

5 Ejemplo 3.- 1.000 partes en peso de la torta comprimida - húmeda aproximadamente al 20% en peso de ácido tripara-



20 son mezcladas con 2000 partes en peso de agua. Después de añadir 80 partes en peso de lejía de sosa al 40% se calienta a 90-95 °C hasta que se ha disuelto todo el colorante. A partir de la solución obtenida, el colorante es precipitado de nuevo por adición de 122 partes en peso de ácido - clorhídrico concentrado. Subsiguientemente, se mantienen durante 15 minutos a 90 °C, después se enfría hasta 50 °C y se ajusta a un valor de pH de 4 a 5 con lejía de sosa diluída. A continuación, se añade a una emulsión de 35 partes en peso de aceite de esperma de ballena, 17 partes en peso de un aceite mineral alifático de fraccionamiento preciso con un punto de ebullición entre 280 y 310 °C, y 8 partes

25

30
9.8.68

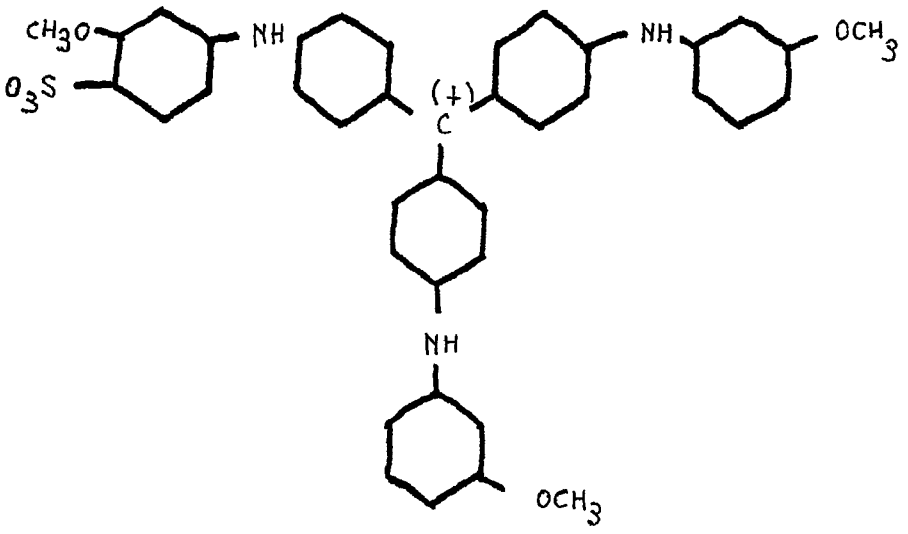


en peso de un emulgente a base de sulfato de parafina en 800 partes en peso de agua, y se agita vigorosamente. Finalmente, se filtra con succión a través de un filtro giratorio se lava y se seca a 50-60 °C. Se obtienen aproximadamente 260 partes en peso de un polvo de pigmento azul - al 80% en peso que, a diferencia del colorante secado de manera normal, puede ser incorporado con mucha facilidad en barnices para estampaciones.

Con el producto se obtienen estampados azules verdosos de color intenso.

En lugar del ácido tri-para-cloro-fenil-pararosanilin-monosulfónico se puede tratar con el mismo éxito el ácido tri-para-nitrofenil-pararosanilin-monosulfónico. Con el pigmento obtenido en este caso se logran impresiones azules vigorosamente rojizas.

Ejemplo 4.- 1000 partes en peso de una torta comprimida - húmeda aproximadamente al 20% de ácido tri-meta-anisilpararosanilin-monosulfónico de la formula,

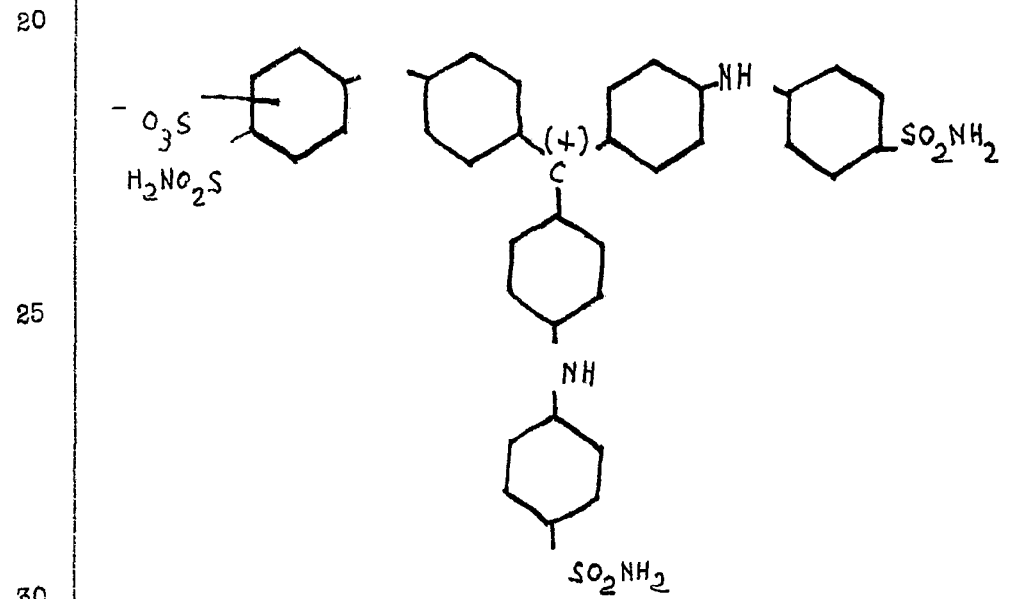


30
9.8.68



son mezcladas con 2000 partes en peso de agua. A esto se añaden 80 partes en peso de lejía de sosa al 40% y se calienta a 90-95°C hasta que se ha disuelto todo el colorante. A partir de la solución obtenida el colorante es precipitado de nuevo por adición de ácido mineral, es mantenido durante 10 minutos a 90°C, después se añade una emulsión a base de 52 g de un aceite mineral alifático de fraccionamiento preciso con un punto de ebullición entre 310 y 330°C y 8 partes en peso de un emulgente a base de un alcohol parafínico secundario sulfatado en 600 partes en peso de agua se agita vigorosamente y se mantienen durante otros 10 minutos a 90°C. Subsiguientemente se enfría hasta 50°C, se filtra con succión, se lava con agua y se seca a 50-60°C. De esta manera se obtiene un polvo azul al 80% el cual, a diferencia de un producto secado de manera normal puede ser transformado con mucha facilidad en tintas de estampaciones con alta riqueza.

Ejemplo 5.- 200 partes en peso de ácido tri-para-sulfamido feni-pararosanilin-monosulfónico al 100% de la fórmula,





son mezcladas en forma de una torta comprimida húmeda con 2000 partes en peso de agua. Acto seguido se añaden 80 partes en peso de lejía de sosa al 48% y se calienta a 90°C hasta que se ha disuelto totalmente el colorante. A partir de la solución obtenida el colorante es precipitado de nuevo en forma finamente dividida por adición de ácido clorhídrico concentrado, se mantiene durante 15 minutos a 90-100°C después se añade una emulsión de 26 partes en peso de aceite de pescado oxidado por corriente de aire, 26 partes en peso de aceite de linaza y 8 partes en peso de un emulgente a base de un alcohol graso secundario sulfatado en 500 partes en peso de agua, se agita vigorosamente y se mantiene durante otros 10 minutos a 90°C. Subsiguientemente se enfría hasta 50°C, se filtra con succión, se lava con agua y se seca a 50-60°C. El polvo colorante obtenido puede ser incorporado con mucha facilidad en barnices de estampación. De esta manera se obtiene una pasta de estampación de barniz de color especilamente intenso.

Ejemplo 6.- 1.100 partes en peso de una torta comprimida húmeda al 18% de ácido trifenil-pararosanilin-mono-sulfónico (= 200 partes en peso al 100%) son mezcladas con 2000 partes en peso de agua, después de lo cual se añaden 80 partes en peso de lejía de sosa al 48%, se calienta hasta 90-100°C, y al mismo tiempo se separa por destilación el disolvente todavía presente. A partir de la solución roja obtenida, se precipita de nuevo el colorante con 122 partes en peso de ácido clorhídrico concentrado, después de lo cual se mantiene durante 15 minutos a 90-100°C acto seguido se enfría hasta 55°C y se ajusta a un valor de pH de aproximadamente 4 a 5 con lejía de sosa diluída. Acto



seguido se añade una emulsión de 34,4 partes en peso de colofonia balsámica, 17,6 partes en peso de aceite mineral de fraccionamiento preciso que hierve entre 300 y 330°C 8 partes en peso de un emulgente a base de sarcósidos acilados con ácidos grasos en 800 partes en peso de agua, y se agita vigorosamente durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente se filtra con succión, se lava con agua hasta quedar libre de sal, y se seca a 60°C. Se obtienen aproximadamente 260 partes en peso de un polvo colorante azul al 80% el cual, a diferencia del secado de manera normal puede ser incorporado con facilidad en barnices para estampación.

Si en el ejemplo anterior, en lugar de colofonia balsámica se utiliza la misma cantidad de una resina sintética, que se ha obtenido por acción de 10 partes de formaldehído sobre 200 partes de colofonia balsámica fundida, se obtiene el mismo resultado.

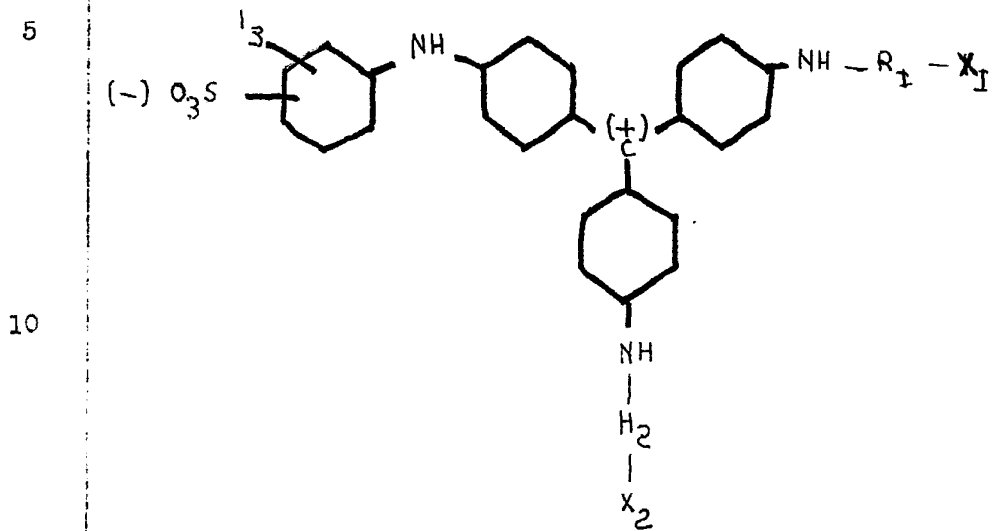
Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 12 de Agosto de 1.967, bajo el N° F53219 IVa/22f (ahora N° F15 92 876.4), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sea objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:



1.- Procedimiento para la transformación de ácidos aril-para-rosanilinsulfónicos de la fórmula general,



15 en la cual R_1 y R_2 significan enlaces directos o radicales arileno, X_1 , X_2 y X_3 significan átomos de hidrógeno, cloro o bromo, grupos nitro, sulfonamido, o alcohol o alcoxi de 1 a 3 átomos de carbono, significando X_1 ó X_2 sólo átomos de hidrógeno en el caso en que R_1 ó R_2 representen enlaces

20 directos, en pigmentos fácilmente dispersables de alta intensidad de color y blandura de grano, caracterizado por que a las suspensiones acuosas de los pigmentos preparados según procedimientos conocidos de la fórmula antes indicada, que se obtienen por adición de ácidos minerales a las

25 soluciones acuoso-alcalinas de los colorantes citados, se añade una emulsión acuosa de aglutinantes de procedencia vegetal, animal o sintética a temperaturas entre aproximadamente 60 y aproximadamente 100 °C y se mezclan íntimamente.

30
9.8.68

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, -



10

caracterizado porque se añade una emulsión acuosa de un aceite de linaza crudo, cocido u oxidado por corriente de aire.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade una emulsión acuosa de un aceite de pescado crudo cocido u oxidado por corriente de aire,

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade una emulsión acuosa de un aceite mineral.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las emulsiones acuosas añadidas - contienen, en calidad de emulgentes, productos aniónicamente activos o no ionógenos.

15 6.- Procedimiento para la transformación de ácidos aril-para-rosa-nilinsulfónicos

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

20

Madrid,

10 AGO. 1968

P.A.

[Handwritten signature]
Alzeta de Elzabara
Por D. J. J.

9.8.68

MMC.-