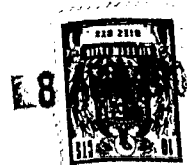


578337

PATENTE DE INTRODUCCION

SECCION TECNICA La A 11 439-Sp.  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE 209 \_\_\_\_\_  
SUBLECLASE B \_\_\_\_\_

378337



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

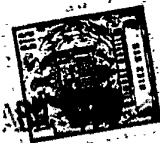
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARADOS DE PIGMENTO".-

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Como es sabido, los colorantes de pigmentos se deben presentar en los medios orgánicos, especialmente en los colorantes para estampación y lacas, en una forma muy finamente repartida si se quieren lograr buenas intensidades de colorido.

5.

378337



- En la fabricación de los colorantes de pigmentos en solución acuosa se obtienen estos en muchos casos primeramente en forma finamente dividida. Después de aspirar y secar se forman, sin embargo, aglomerados muy sólidos que
5. antes de su ulterior elaboración se han de volver a desmenuzar en medios acuosos u orgánicos para lograr intensidades de color de los preparados del pigmento. Esta desmenuzación en los grupos friccionadores usuales, tales como molinos de embudo y de bolas, exige un elevado gasto en tiempo y energía. Además no se logra en todos los colorantes de pigmento
10. una finura suficientemente grande, unida a una buena capacidad de esmaltación y fluidez.

- Ya es sabido que se obtienen colorantes de pigmento de la serie azoica, que tienen un grano blando, cuando
15. su preparación se efectúa en presencia de aceites de parafina en conexión con sustancias tensioactivas como emulsionantes. Por la solicitud de patente alemana publicada 1.173.601 se conoce, además, un procedimiento para la preparación de colorantes de pigmento de la serie azoica con una intensidad de color especialmente alta y que consiste
20. en agregar durante la copulación sales tensioactivas de aminas grasas primarias con ácidos carboxílicos. Finalmente se describe en la patente francesa 1 428 172 la preparación de pigmentos fácilmente dispersables mediante adición
25. de aminas alifáticas de cadena larga al pigmento humectado con agua y ulterior secado, pudiéndose agregar también a la mezcla sales metálicas de ácidos resínicos, por ejemplo, de colofonia.

- Tales formaciones de pigmento, o bien no se pueden dispersar suficientemente en medios orgánicos, o no
- 30.

378337



- aportan, por ejemplo, a los colorantes de impresión u offset (huecograbado) ventaja alguna con respecto a la esmaltación y fluidez en comparación con los pigmentos sin tratar. Además, también se han mezclado pigmentos orgánicos, durante o después de su preparación, en presencia o ausencia de agentes tensioactivos, con la solución alcalina de un ácido resínico (una resina saponificada) y la resina se ha precipitado de nuevo a continuación con ayuda de sales metálicas, tales como sales de titanio, aluminio, níquel, cerio, cromo, berilio y cinc junto con los pigmentos (véanse la patente belga 587 374 y la patente VS 2.772.983). Tampoco con los pigmentos tratados según este procedimiento se pueden obtener colorantes de estampación que se pueden esmaltar bien y que tengan buena fluidez.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha descubierto ahora que se pueden obtener preparados de pigmento que se pueden dispersar en medios orgánicos, especialmente en aceites secantes y barnices de aceite, con más facilidad que los correspondientes pigmentos sin tratar o los pigmentos tratados según los procedimientos arriba indicados, y con los que se pueden obtener colores de estampación, especialmente colorantes para impresión y offset que son fuertes en color, que se pueden esmaltar bien y que tienen buena fluidez, si la dispersión del pigmento acuosa, neutra o ácida, o en el caso de colorantes de pigmento de la serie azoica, a la mezcla de copulación, se le agregan
- 20.
- 25.
- 30.
- a) ácidos resínicos o sales de ácidos resínicos, así como
  - b) aminas cicloalifáticas, primarias o secundarias, de

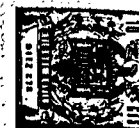
378337



fórmula general



- en la que R significa un resto cicloalifático de 5 a 6 miembros, en caso dado sustituido, y R<sub>1</sub> significa hidrógeno, R ó un grupo alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, en caso dado sustituido por un grupo NH<sub>2</sub>, la mezcla se alcaliniza en caso dado se vuelve a calentar a continuación, preferentemente a temperaturas de 50 a 100°C y, en caso de que la mezcla de reacción alcalina o neutra, ésta se acidifica con ácidos y entonces el preparado de pigmento se aísla en la forma usual mediante aspiración y en caso dado lavado con agua y secado.
- En este caso se pueden emplear naturalmente también mezclas de distintas aminas de fórmula (I).
- La secuencia de la adición de la amina y de la resina no tiene aquí importancia alguna. Las aminas se pueden agregar como tales, en caso dado en solución orgánica o acuosa, o emulsión o también en forma de sus sales, por ejemplo, también en forma de las sales amónicas de ácidos resínicos.
- Los ácidos resínicos se pueden agregar a la dispersión de pigmento como tales o en forma de soluciones alcalinas en agua o en disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como alcoholes, glicoles o glicoléteres, o bien mezclas de estos disolventes con agua. En la forma de ejecución preferente se alcaliniza la dispersión de pigmento después de la adición de la amina y la resina, en caso de que no reaccione alcalina, la mezcla alcalina se calienta a continuación durante varias horas, preferentemente 2 a 4 horas, a una temperatura más ele-



vada, preferentemente a unos 80 a 90°C o se mantiene durante largo tiempo a temperatura ambiente, por ejemplo durante 10 a 15 horas y después se acidifica y el pigmento se aísla en la forma usual por aspiración, se lava y se seca.

5.

Colorantes de pigmento adecuados para el procedimiento de la presente invención son: los pigmentos orgánicos, por ejemplo, los colorantes de pigmento de la serie azoica, las lacas de colorantes (colorantes lacados)

10.

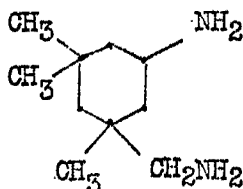
(véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Tomo 13, pág. 806 y 808 (1962)), los colorantes de pigmento complejos (véase Ullmanns Encyklopädie der

15.

technischen Chemie, Tomo 13, pág. 809), los colorantes de pigmento antraquinónicos (véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tomo 3, pág. 696 (1953)), los colorantes de pigmento ftalocianínicos y los pigmentos quinacridónicos, así como los pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de titanio, pigmento de hierro, cadmio, cromo y cinc y hollín.

20.

Aminas adecuadas de fórmula general (I) son, por ejemplo: ciclohexilamina, hexahidroaminotolueno, N-ciclohexil-propilendiamina-(1,3), diciticlohexilamida, así como la diamina de fórmula



6  
378337



Como sales pueden citarse especialmente las de ácidos inorgánicos fuertes, tales como HCl, HBr,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , así como de ácidos orgánicos tales como ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos.

5. Las aminas, o bien sus sales, se emplean aquí en cantidades de un 1 a un 100% en peso preferentemente 3 a 15 % en peso, referido al colorante de pigmento.

10. Como ácidos resínicos entran en consideración todos los tipos de resinas naturales y sintéticas que en la molécula contienen uno o varios grupos ácidos, por ejemplo, colofonia o resinas con parte esencial de colofonia, las resinas de colofonia hidrogenadas o dimerizadas, las resinas alquídicas saponificables libres de aceite, además las resinas de maleinato saponificables, las resinas fenólicas modificadas con colofonia y goma laca (véase Karsten, Lackrohstofftabellen, 4ª edición (1967), Editorial Curt R. Vincentz, Hannover). Los ácidos resínicos se emplean en este caso en cantidades de un 1 a un 100 % en peso, preferentemente 5 a 30 % en peso referido al colorante de pigmento:

15. Las mezclas de pigmento-amina-ácido resínico alcalinas se pueden acidificar tanto con ácidos orgánicos como también con ácidos inorgánicos. Preferentemente se emplean para esto ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, tal como el ácido acético.

20. Para la preparación de los pigmentos se pueden emplear los agentes auxiliares usuales, por ejemplo agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos o no-iónicos en solución o dispersión acuosa, o en disolventes orgá-
- 25.
- 30.

nicos. Como ejemplo sean mencionados los siguientes:  
 los sulfonatos de alquilo y alquilarilo de cadena lar-  
 ga, las sales piridínicas, los agentes tensioactivos  
 a base de óxido etilénico y óxido propilénico y los  
 carboxilatos poliglicólicos.

5.

Los preparados de pigmentos, que se obtienen  
 según la presente invención, se obtienen ventajósamente  
 mezclando la dispersión acuosa, neutra del colorante de  
 pigmento con las aminas libres y la solución acuoso-al-  
 calina del ácido resínico, en caso dado bajo agitación,  
 en caso de que la mezcla no esté alcalina, se alcaliniza,  
 en caso dado se calienta ulteriormente durante algún tiem-  
 po bajo agitación, se acidifica y después se aísla el co-  
 lorante de pigmento en forma conocida por aspiración y,  
 en caso dado, lavado con agua y secado.

10.

15.

En algunos casos es ventajoso molturar la dis-  
 persion de pigmento acuosa antes o después de la adición  
 de la amina y resina en un grupo desmenuzador en húmedo.

20.

En la preparación de preparados de pigmento de  
 colorantes de pigmento de la serie azoica se pueden agre-  
 gar las aminas y la solución alcalina de ácido resínico  
 ya antes o durante la copulación de los componentes dia-  
 zoicos o de copulación, en el caso de una copulación al-  
 calina convenientemente de los componentes de copulación  
 disueltos alcalinamente. En el caso de una copulación aci-  
 da se mezcla el componente de copulación disuelto alcalí-  
 namente con la solución alcalina del ácido resínico, se  
 precipita con una solución ácida de la amina y a conti-  
 nuación se copula. En este modo de trabajo, se alcalini-  
 za preferentemente antes del aislamiento del colorante

25.

30.

378337

8 AB



de pigmento la mezcla de copulación y a continuación se acidifica.

Los números de los colorantes se refieren a las indicaciones en el Colour Index, 2ª edición, volumen III.

Ejemplo 1

5. 24 g de una resina de maleinato saponificable (índice de acidez 210, punto de fusión 110-120°C) se disuelven a 60-90°C en 60 cc de agua y 24 cc de lejía sódica al 40 % en volumen y se mezcla con 6 g de N-ciclohexilpropilendiamina-1,3. Esta solución se vierte bajo agitación a una dispersión acuosa de pigmento que se preparó de 490 g de torta de prensado al 24,5 % del colorante azoico amarillo nº 21.100 y 1000 cc de agua.

10. La mezcla se calienta durante 4 horas a 80-90°C y después se acidifica lentamente con ácido acético diluido.

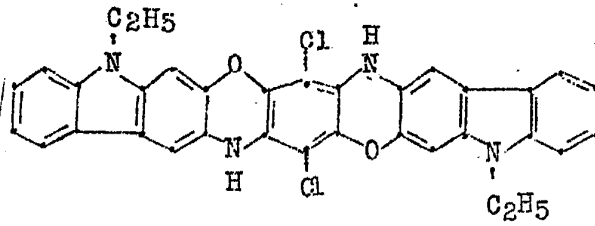
15. Seguidamente se aspira, se lava hasta neutralidad y se seca a 40°C.

20. Un color de estampación para imprimir y offset preparado en la forma usual con el preparado de pigmento así obtenido es en comparación con un color de estampación preparado con un pigmento sin tratar considerablemente más esmaltable, más fluyente y más brillante.

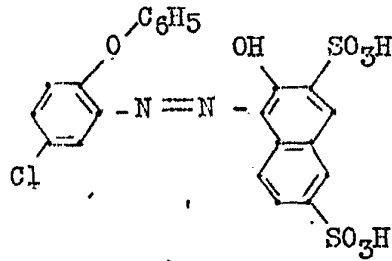
25. Empleando en lugar del colorante azoico nº 21.100 los pigmentos siguientes y molturando la suspensión de pigmento alcalina antes de acidificar en un grupo molturador en húmedo, se obtienen resultados similarmente buenos:

- a) Pigmentos de Cd S/Se
- 30. b) el colorante de pigmento violeta de fórmula

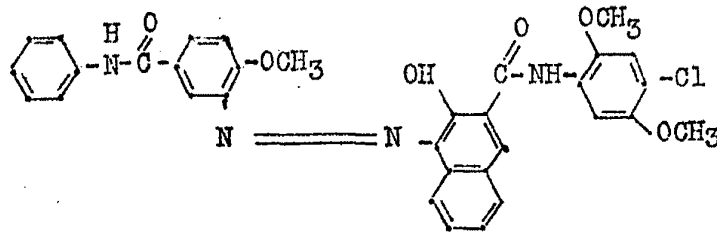
378337



c) el colorante de pigmento de fórmula



d) el colorante de pigmento de fórmula



Ejemplo 2

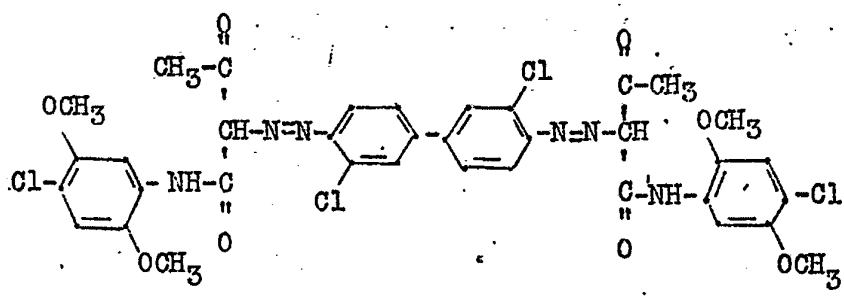
- 320 g de 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenil se agitan con unos 2500 cc de agua y 525 cc de ácido clorhídrico (19,5°Bé) y se diazota con 613 cc de solución al 30 % en volúmen de nitrito sódico a 0-5°C. 460 g de acetoacetanilida se disuelven a 30°C en 4500 cc de agua y 341 cc de lejía sódica al 40 % en volúmen y se mezcla con una solución de resina preparada a 60-90°C de
5. 80 g de una resina saponificable (índice de acidez 210; punto de fusión 110-120°C; resina de maleinato modificada con colonia), 80 cc de lejía sódica diluída (al 40 % en volúmen) y 200 cc de agua. Después de agregar una solución acuosa de 440 g de benzoato de sodio se vuelve a extraer por precipitación la ace-
- 10.



- toacetanilida a una temperatura de 5 a 10°C con una solución compuesta de 40 g de N-ciclohexil-propilendiamina-(1,3), 415 cc de ácido acético glacial y 500 cc de agua. A esta mezcla se agrega lentamente la solución del 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenil diazotado. Terminada la copulación se calienta la mezcla a 80-90°C y con unos 1000 cc de lejía sódica al 40 % en volumen se ajusta a un pH de 11. Después de calentar durante cinco horas entre 80 y 90°C se acidifica la mezcla lentamente con ácido acético y a continuación se aspira. El
5. residuo se lava con agua y se seca a 50°C. Un colorante de estampación para impresión y offset preparado de este preparado de pigmento en la forma usual es esmaltable, fuerte en color y de buena fluidez.
- 10.

Ejemplo 3

15. Según el ejemplo 1 se prepara de la torta de prensado del pigmento diazoico amarillo de fórmula



20. un preparado de pigmento. En lugar de 6 g de N-ciclohexil-propilendiamina-1,3 se emplea una mezcla de 3 g de dicitclohexilamina y 3 g de N-ciclohexilpropilendiamina-1,3. Los colorantes de estampación para impresión y offset que se preparan en la forma usual con este preparado de pigmento son más esmaltables y más fuertes en color que los preparados

378337



con el pigmento sin tratar.

Los mismos resultados se obtienen si se trabaja como se ha indicado en el ejemplo 1 pero en lugar de calentar durante 4 horas a 80-90°C se agita durante 12 horas a temperatura ambiente.

5.

Ejemplo 4

Una mezcla alcalina de 100 g de azul de ftalocianina de cobre (modificación  $\beta$ ) 5 g de N-ciclohexilpropilendiamina-1,3, 20 g de sal sódica de una resina de maleinato conteniendo grupos carboxilo y 100 cc de agua se moltura en un grupo molturador en húmedo y a continuación se calienta como en el ejemplo 1 durante 2 horas entre 80 y 90°C. Después se acidifica la dispersión de pigmento con ácido acético diluido, se aspira y se seca.

15.

Ejemplo 5

Se prepara como se ha descrito en el ejemplo 1, a partir de la resina de maleinato saponificable y N-ciclohexilpropilendiamina-1,3 una solución. Esta solución alcalina se vierte bajo agitación, gota a gota, a la dispersión de pigmento acuosa descrita en el ejemplo 1 que contiene el ácido suficiente para que la zona alcalina que se presenta en el lugar de entrada de la solución de la resina desaparezca inmediatamente al agitar. Después de haber agregado toda la resina se obtiene una suspensión de pigmento ácida que se aspira y se sigue elaborando como en el ejemplo 1. El preparado de pigmento así obtenido muestra asimismo las excelentes propiedades del preparado de pigmento descrito en el ejemplo 1.

30.

N O T A

378337



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.

5.

Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una Patente de Introducción por 10 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PREPARADOS DE PIGMENTO; caracterizándose por lo siguiente:

10.

1.- Procedimiento para la obtención de preparados de pigmento, caracterizado porque a una dispersión de pigmento acuosa, neutra o ácida se le agregan: a) ácidos resínicos o sales de ácidos resínicos, y b) aminas cicloalifáticas primarias o secundarias de fórmula general:

15.



20.

en la que R significa un resto cicloalifático de 5 a 6 miembros, en caso dado sustituido, y R<sub>1</sub> significa hidrógeno, R ó un grupo alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, en caso dado sustituido por un grupo NH<sub>2</sub>, o bien porque

25.

la dispersión de pigmento acuosa neutra o ácida se prepara en presencia de los componentes a) y b), en caso dado la mezcla se alcaliniza, se calienta, a continuación, en caso de que no tenga reacción ácida se acidifica y los pigmentos se aíslan.

30.

378337



- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a una dispersión de pigmento acuosa se le agregan: a) ácidos resínicos o sales de ácidos resínicos así como b) aminas cicloalifáticas primarias o secundarias, de fórmula general
- 5.



- en la que R significa un resto cicloalifático de 5 - 6 miembros, en caso dado sustituido, y R<sub>1</sub> significa hidrógeno, R ó un grupo alquilo con 2 - 4 átomos de carbono, en caso dado sustituido por un grupo NH<sub>2</sub>, o bien porque la dispersión de pigmento acuosa se prepara en presencia de los componentes a) y b), en caso de que la mezcla no reaccione alcalina, ésta se pone alcalina, en caso dado se calienta a continuación, se acidifica y los pigmentos se aislan en la forma usual.
- 10.
- 15.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque la amina cicloalifática es la N-ciclohexilpropilendiamina-1,3 o sus sales.

- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque, referido al colorante de pigmento, los aditivos a) y b) se agregan aproximadamente entre 1 a 100 % en peso de amina y aproximadamente 1 a 100 % en peso de ácido resínico o bien de sus sales.
- 20.

- 5.- Procedimiento para la obtención de preparados de pigmento; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.
- 25.

14

378337

8



Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 ABR 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmado: F. Hernández Ro-