

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

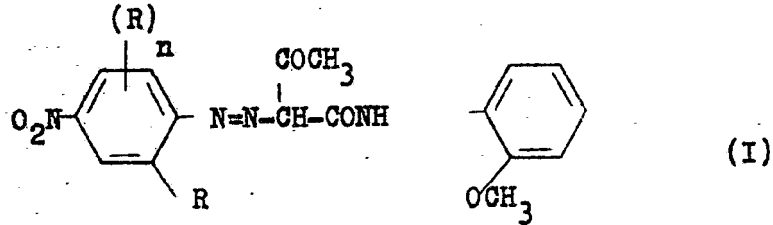
| | | |
|---------|----------------------------|---------|
| (19) ES | (11) NUMERO 425.503 | (10) A1 |
| (21) | (22) FECHA DE PRESENTACION | |

PATENTE DE INVENCION

| | | | |
|--|--|---|-----------------------------------|
| (30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 23 20 037.5 P 23 40 767.2 | | (32) FECHA 19 Abril 1.973 11 Agosto 1.973 | (33) PAIS Alemania Alemania |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (81) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 09 B | (82) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA | |
| (64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS DE PIGMENTOS AZOICOS | | | |
| (71) SOLICITANTE (R) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana | | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana | | | |
| (69) INVENTOR (ES) | | | |
| (73) TITULAR (ES) | | | |
| (74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET | | | |

El objeto de la invención son nuevas mezclas de pigmentos azoicos que contienen un 5 - 95 % en peso de un pigmento azoico de fórmula

5

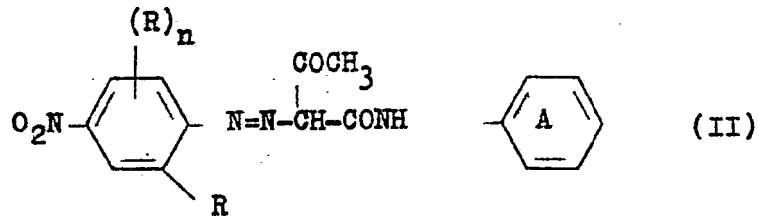


10

en la que los símbolos R, que son iguales o distintos, representan halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y n es 0 ó 1,

y 95 - 5 % en peso de uno o varios de pigmentos azoicos distintos a I, de fórmula

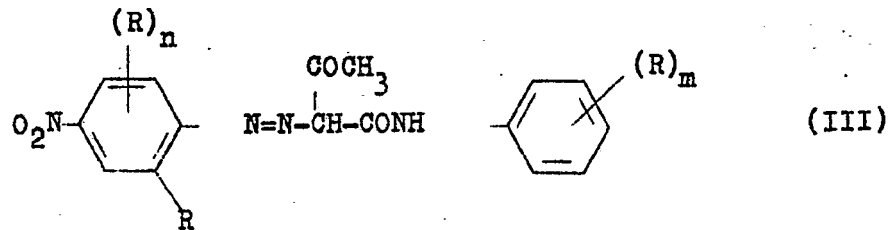
15



20

en la que A puede estar sustituidos por sustituyentes que no le confieran solubilidad en agua, y R y n tienen el significado arriba indicado, especialmente de fórmula

25



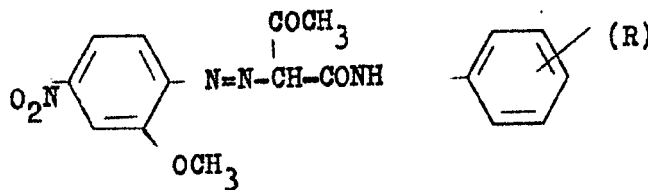
30

en la que m significa un número entero de 0 - 5 especialmente de 0 - 3 y

h, R tienen el significado arriba indicado, pudiendo los sustituyentes R ser iguales o distintos, así como su obtención y empleo.

Mezclas de pigmentos preferentes contiene, además de un 40 a 95 % del compuesto (I), 60 a 5 % de un pigmento de fórmula (II) o bien (III), especialmente 75 - 95 % del compuesto (I) y 25 - 5 % de un pigmento de fórmula (III).

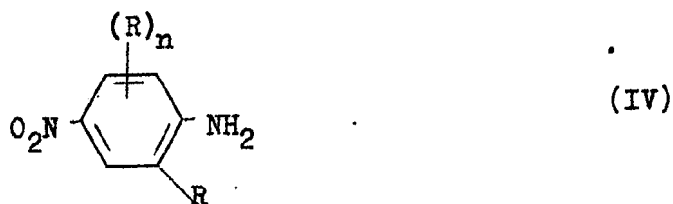
Tienen especial preferencia las mezclas de pigmentos en las cuales R en la fórmula I significa metoxi y n significa 0 y el segundo componente corresponde a la fórmula



en la que m' significa 1 - 3 y R tiene el significado arriba indicado.

Como sustituyentes R son de mencionar, por ejemplo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, cloro y bromo.

Las mezclas de pigmento se pueden obtener preferentemente por copulación de 4 - nitroanilinas diazotadas de fórmula



en la que R y n tienen el significado arriba indicado, con mezclas de o-anisida de ácido acetoacético y uno o varios componentes de copulación distintos al o-anisida de ácido acetoacético de fórmula

5



10

en la que A tiene el significado arriba indicado.

Las mezclas de pigmento se pueden preparar sin embargo también por mezclas de los pigmentos preparados individualmente.

15

Componentes de copulación de fórmula (V) adecuados son, por ejemplo, 2,5 -dimetoxi-4-cloroanilida de ácido acetoacético, 2,5-dimetoxianilida de ácido acetoacético, 2,4-dimetilanilida de ácido acetoacético, 4-metilanilida de ácido acetoacético, anilida de ácido acetoacético, 2-metilanilida de ácido acetoacético, 4-etoxianilida de ácido acetoacético, 4-cloroanilida de ácido acetoacético, 2,5-dicloroanilida de ácido acetoacético, 2,4-dicloroanilida de ácido acetoacético, 2,3,4,5-tetracloroanilida de ácido acetoacético, 2-metil-4,5-dicloroanilida de ácido acetoacético.

20

25

Componentes diazoicos (VI) adecuados son, por ejemplo, 2-metoxi-4-nitroanilina, 2-etoxi-4-nitroanilina, 2-metil-4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 2,5-dimetil-4-nitroanilina, 2-metoxi-4-nitro-5-metilanilina, 2-metoxi-4-nitro-5-cloroanilina, 2-bromo-4-nitroanilina, 2,5-dimetoxi-4-nitroanilina.

30

Las mezclas de los pigmentos se pueden emplear para la obtención de preparados, pinturas, tintas de impresión, papel teñido y compuestos macromoleculares teñidos. Preparados son por ejemplo, pastas con líquidos orgánicos o masas o masas finas con agua, agentes dispersantes y en caso dado agentes de conservación. La denominación pinturas se refiere, por ejemplo, a lacas de secado físico u oxidante, lacas de cohuración, lacas de reacción, lacas de dos componentes, lacas de dispersión para revestimientos resistentes a los agentes atmosféricos y lacas de cola. Bajo tinta de impresión se entienden aquellas para la impresión sobre papel, textiles y chapa. Las sustancias macromoleculares pueden ser de origen natural, tal como el caucho, obtenerse por modificación química, tales como celulosa acetilica, butirato de celulosa o viscosa, o producidas sintéticamente tales como polímeros, productos de poliadición y poli-condensados. Sean mencionadas las masas plásticas tales como cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, propionato de polivinilo, poliolefinas, por ejemplo, polietileno o polipropileno, poliésteres, tales como por ejemplo, polietilentereftalato, poliamidas, superpoliamidas, polímeros y copolímeros de ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilnitrilo, acrilamida, butadieno, estireno, así como poliuretanos y policarbonatos. Las sustancias pigmentadas con el producto de la presente invención pueden presentarse en formas arbitrarias. En comparación con el pigmento de fórmula (I) muestran las mezclas de pigmento de la presente invención considerables ventajas en intensidad de color y en su fluidez.

Ejemplo 1

16,8 g de 2-metoxi-4-nitroanilina se diazotan en la forma usual y se agregan a una suspensión acuosa ácido acética de 18,1 g

5

de 2-metoxianilida de ácido acetoacético y 4,3 g de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilida de ácido acetoacético bajo adición de un emulsionante soluble en aceite, usual en el mercado. Terminada la copulación se calienta a 80°C, se enfría, el g colorante se separa por filtración, se lava neutro y se seca.

10

Empleando en lugar de 4,3 g de 2,5-dimetoxi-4-cloro-anilida de ácido acetoacético las cantidades indicadas en la tabla del segundo componente de copulación, se obtienen mezclas de pigmento de las tonalidades de color indicadas; al mismo tiempo se seleccionan la cantidad en 2-metoxianilida de ácido acetoacético de manera que en total esté presente aproximadamente 0,1 mol de componente de copulación.

15

| Número | Cantidad | Clase del componente de copulación | Tonalidad de color |
|--------|----------|---|---------------------------|
| 2 | 1,0 g | 2,5-dimetoxi-4-cloroanilida de ácido acetoacético | amarillo tirando a verde. |
| 20 | 5,6 g | 2,5-dimetoxianilida de ácido acetoacético | amarillo |
| 4 | 1,5 g | 2,4-dimetilamilida de ácido acetoacético | amarillo tirando a verde |
| 25 | 5,0 g | 4-metilanilida de ácido acetoacético | amarillo |
| 6 | 4,2 g | 2-metilanilida de ácido acetoacético | amarillo |
| 7 | 7,5 g | anilida de ácido acetoacético | amarillo tirando a verde |

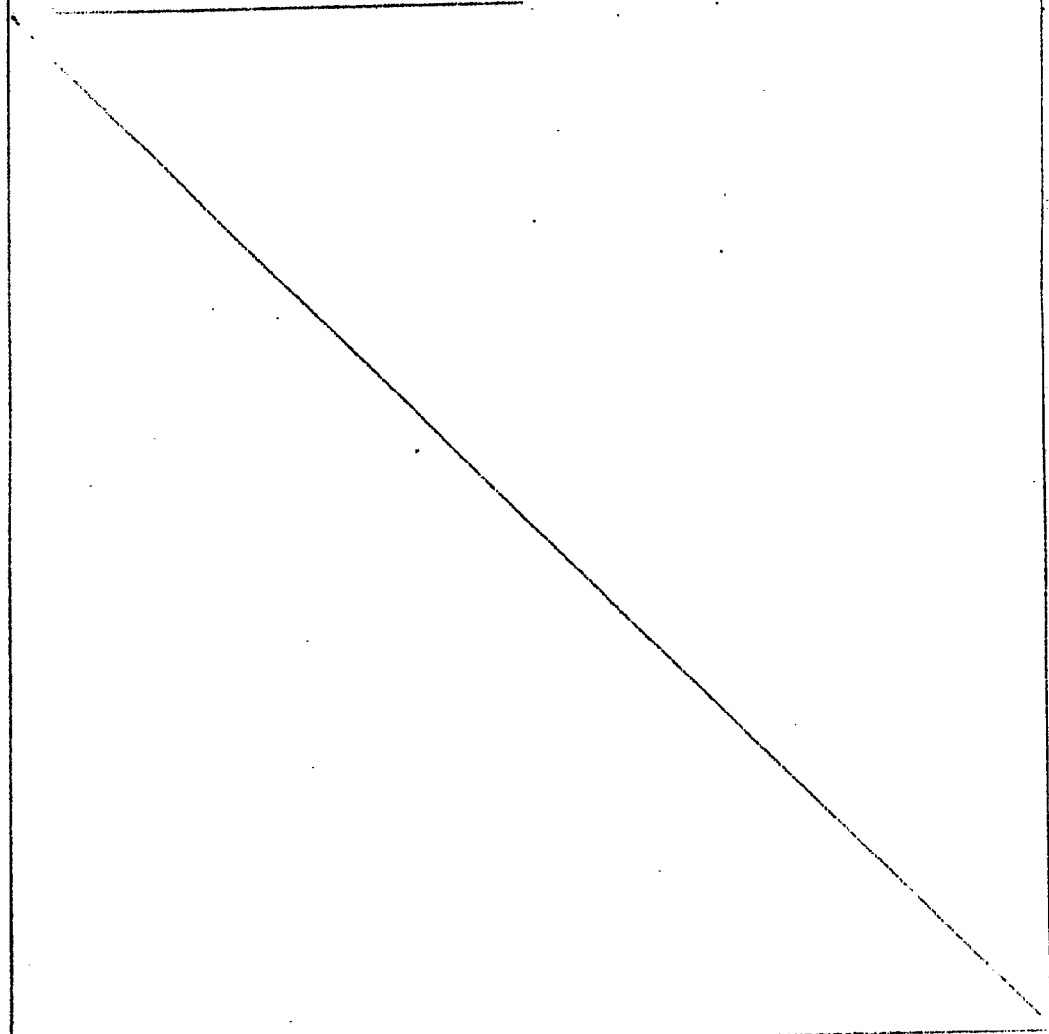
30

| | | | |
|---|-------|--|----------|
| 8 | 3,0 g | 2,5-dicloroanilida de ácido acetoacético | amarillo |
| 9 | 2,0 g | 2,5-dimetoxianilida de ácido acetoacético y 2,5 g de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilida de ácido acético. | amarillo |

5

Empleando en lugar de 16,8 g de 2-metoxi-4-nitroanilina las cantidades indicadas en la tabla a continuación de otros componentes diazoicos con los componentes de copulación indicados se obtienen las mezclas de pigmentos de las tonalidades de color indicadas.

10



| Nº | Componente diazotico | Cantidad de 2-metoxianilida de ácido acetico | 2º Componente de copulación | Tonalidad de color |
|----|--|--|---|--------------------------|
| 10 | 18,2 g de 2-etoxi-4-nitroanilina | 18,1 g | 4,3 g de 2,5-2,5-dimetoxi-4-cloramilida de ácido acetico | amarillo tirando a verde |
| 11 | 15,2 g de 2-metil-4-nitroanilina | 18,1 g | 2,9 g de metilamida de ácido acetico | amarillo |
| 12 | 20,2 g de 2-metoxi-4-nitro-5-cloro-anilina | 14,5 g | 10,0 g de 2,5-dimetoxianilida de ácido acetico | amarillo tirando a verde |
| 13 | 19,8 g de 2,5-dimetoxi-4-nitroanilina | 18,1 g | 3,7 g de 2,5-dicloroanilida de ácido acetico | amarillo tirando a verde |
| 14 | 18,2 g de 2-metoxi-4-nitro-5-metil-anilina | 10,4 g | 5,5 g de 2-metilamida de ácido acetico y 5,5 g de 4-metilamida de ácido acetico | amarillo |
| 15 | 18,8 g de 2-cloro-4-nitroanilina | 18,1 g | 3,7 g 2,5-dicloroanilida de ácido acetico | amarillo tirando a verde |

| Nº | Componente diazoico | Cantidad de 2-metox anilida de ácido ac toacético | 2º C |
|----|---|---|----------------------|
| 10 | 18,2 g de 2-etoxi 4-nitroanilina | 18,1 g | 4,3 nili |
| 11 | 15,2 g de 2-metil- 4-nitroanilina | 18,1 g | 2,9 acet |
| 12 | 20,2 g de 2-metoxi- 4-nitro-5-cloro-anil lina | 14,5 g | 10,0 ácido |
| 13 | 19,8 g de 2,5-dime- toxi-4-nitroanilina | 18,1 g | 3,7 ácido |
| 14 | 18,2 g de 2-metoxi- 4-nitro-5-metilani- lina | 10,4 g | 5,5 acét: de á |
| 15 | 18,8 g de 2-cloro-4- nitroanilina | 18,1 g | 3,7 aceto |

| ad de 2-metox a de ácido ac ico | 2º Componente de copulación | Tonalidad de color |
|---------------------------------------|--|-----------------------------|
| 18,1 g | 4,3 g de 2,5-2,5-dimetoxi-4-clora nilida de ácido acetoacético | amarillo tirando a verde |
| 18,1 g | 2,9 g de metilanilida de ácido acetoacético | amarillo |
| 14,5 g | 10,0 g de 2,5-dimetoxianilida de ácido acetoacético | amarillo tirando a verde |
| 18,1 g | 3,7 g de 2,5-dicloranilida de ácido acetoacético | amarillo tirando a verde |
| 10,4 g | 5,5 g de 2-metilanilida de ácido acético y 5,5 g de 4-metilanilida de ácido acetoacético | amarillo |
| 18,1 g | 3,7 g 2,5-dicloranilida de ácido acetoacético | amarillo tirando a verde |

Ejemplo 16

Con una tinta de impresión de buena fluidez, obtenida de 15 g de la mezcla de pigmentos obtenida según el ejemplo 1, 84 g de aceite de linaza y 1 g de secante (CO-naftenato al 50% en bencina de ensayo) se obtienen impresiones off-set amarillo de muy buena solidez a la luz.

La tinta de impresión se puede emplear con propiedades similares en la estampación de libros, impresión colotipo e impresión litográfica o grabado.

Empleando en lugar de la mezcla de pigmentos, descrita en el ejemplo 1, una de las mezclas de pigmentos descrita en los ejemplos 2 - 5 se obtienen impresiones de las tonalidades de color indicadas.

Ejemplo 17

En 100 g de una laca de nitrocelulosa, compuesta de 44 g de lana de colodio (baja viscosidad, al 35%, humedecida con butanol), 5 g de dibutilftalato, 40 cc de acetato de etilo, 20 cc de tolueno, 4 cc de n-butanol y 10 cc de glicolmonometiléter se amasan 6 g de la mezcla de pigmentos obtenidas según el ejemplo 1. Después de aplicar y secar se obtienen lacados amarillos de muy buena solidez a la luz.

Lacados con propiedades de solidez similares se obtienen al emplear otras lacas de alcohol, zapón y nitro, físicamente secables, lacas de combinación de aceite, resinas sintéticas y nitro, secadoras al aire, lacas de resina epóxido secadoras en horno y al aire, en caso dado en combinación con resinas de urea, melamina, alquilo o fenol.

EJEMPLO 18

5 g de una masa fina, obtenida por amasamiento de 50 g de la mezcla de pigmento obtenida según el ejemplo 1

5

10

15

20

25

30

5 con 15 g de un emulsionante de arilpoliglicoléter y 35 cc de agua se mezclan con 10 g de espato pesado como material de carga y 40 g de un colorante de dispersión acuoso, conteniendo aproximadamente un 50% de acetato de polivinilo. Se aplica la pintura y después de secar se obtienen pinturas amarillas de buena solidez a la luz.

10 La masa fina obtenida por amasamiento es asimismo adecuada para pigmentar colorantes de dispersión de acetato de polivinilo claros, para colorantes de dispersión, que contiene aglutinantes de copolímeros de estireno y ácido maleico, así como colorantes de dispersión a base de propionato de polivinilo, polimetacrilato o butadienestireno.

Ejemplo 19

15 De 10 g de la masa fina indicada en el ejemplo 18, 100 g de tragante al 3%, 100 cc de una solución acuosa al 50% de albúmina de huevo y 15 g de un reticulante no ionógeno se prepara una pasta de estampación. Se estampa un tejido de fibras textiles, se vaporiza a 100°C y se obtiene una presión amarilla que se destaca por excelentes solidez, especialmente solidez a la luz. En el preparado de impresión se pueden emplear, en lugar de la traganta y albúmina de huevo, o 20 otros aglutinantes utilizables para la fijación sobre la fibra, por ejemplo, aquellos a base de resinas sintéticas, goma británica o glicolato de celulosa.

Ejemplo 20

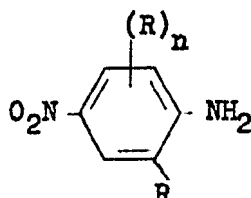
25 10 Kg de una masa de papel, conteniendo por 100 g 4 g de celulosa se tratan en el tren de cilindros durante unas 2 horas. Durante este tiempo se agregan en periodos de 15 minutos 4 g de cola de resina, después 30 g de una dispersión de pigmento aproximadamente al 15%, obtenida por 30

molturación en el molino de bolas de 4,8 g de la mezcla de pigmentos obtenida según el ejemplo 1 con 4,8 g de ácido dinaftileno metano disulfónico y 22 cc de agua, y después 5 g de sulfato de aluminio. Después de terminar sobre la máquina elaboradora de papel se obtiene un papel tejido de amarillo de muy buena solidez a la luz.

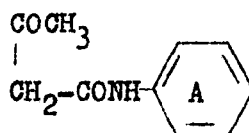
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de mezclas de pigmentos azoicos, caracterizado porque una nitroanilina de fórmula:



en la que los símbolos R, iguales o distintos, representan halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ u n es 0 ó 1, se copula con mezclas de 2-metoxianilida de ácido acetoacético y uno ó más componentes de copulación distintos a la 2-metoxianilida de ácido acetoacético, de fórmula:



en donde A puede estar sustituido por sustituyentes que no confieran solubilidad en agua.

2. Procedimiento para la obtención de mezclas de pigmentos azoicos, tal y como quedan sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid - 8 ABR. 1976

Bayer Aktiengesellschaft

J. GOMEZ ACEBO Y COMPAÑIA
S. A. Firmador L. García Forés

