



19 ES	11 21 22	NÚMERO 467980	10 A I
FECHA DE PRESENTACION			

(Case 3-11041/MA 1695/11456/81) Se inscribe el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
11633/77 48062/77	18 Marzo 1977 18 Noviembre 1977	Inglaterra Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UNPROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION PIGMENTARIA O COLORANTE EN FORMA DE GRANULOS FACILMENTE DISPERSABLES Y EXENTOS DE POLVO"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY, AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Basilea (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. George Heddle Robertson, Robert Lambie Rooney y Robert Burnside Todd		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
DON JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de gránulos de pigmento o colorante sin polvo y fácilmente dispersables.

5. La preparación de gránulos de pigmento mediante un procedimiento que comprende agitar un pigmento acuoso en dispersión y una solución de un vehículo orgánico insoluble en agua en un líquido orgánico inmiscible en agua es conocida. Sin embargo, en los procedimientos conocidos el producto resultante contiene algún disolvente, y es necesario separar el disolvente orgánico del producto mediante destilación. Ahora se ha descubierto un procedimiento en donde el producto se obtiene directamente en un estado libre de disolvente.
10. De conformidad con el presente invento se proporciona un procedimiento para la producción de una composición pigmentaria o colorante en forma de gránulos sin polvo y fácilmente dispersables cuyo procedimiento comprende poner en contacto, con agitación, una dispersión acuosa de un pigmento, y un compuesto amínico que es líquido a una temperatura inferior a 100°C., insoluble en agua a valores de pH, por encima de 7 y soluble en agua a valores de pH, por debajo de 7 siendo el valor pH igual o superior al que el compuesto amínico es insoluble en agua, mantener la temperatura por encima del punto de fusión del compuesto
- 15.
- 20.

amínico y reducir el pH a menos de 7, para convertir el compuesto amínico en soluble en agua y recuperar los gránulos resultante.

La amina puede ser un compuesto

5. aromático o aromático substituido, por ejemplo, o una mono- o di-alquil-anilina en donde cada grupo alquilico tiene 1 a 8 átomos de carbono o un derivado respectivo, tal como anilina, N-metil-anilina, N-etil-anilina, N-propil-anilina, N-butil-anilina, N,N-dimetil-anilina o
10. N,N-dietyl-anilina, N,N-dipropil-anilina, N-ciclohexil-anilina, N-ciclohexil N-hidroxietil-anilina, N-octil-anilina, N-metil-o-toluidina, N-etil-p-toluidina, N-butil-m-toluidina, N,N-dietyl-m-toluidina, N,N-dimetil-m-toluidina, metil-antranilato, pero de preferencia es
15. N,N-dietyl-anilina. Alternativamente, la amina puede ser una amina alifática tal como alquil o cicloalquil-amina substituida, lineal o ramificada de C_6-C_{12} por ejemplo n-hexilamina, n-octilamina, di-isobutilamina, 2-etil-hexilamina, ciclohexilamina o Primene 81R (una amina alifática
20. ramificada sintética de C_{12} de Rohm and Haas).

Usualmente la cantidad de compuesto amínico utilizada está comprendida entre 0,1 y 2 partes, de preferencia entre 0,3 y 0,6 partes en peso por parte de pigmento.

El procedimiento puede llevarse a cabo también en presencia de un vehículo orgánico. El vehículo orgánico puede ser cualquier compuesto orgánico que sea soluble en, o por lo menos ablandado por, el compuesto amínico, y que sea insoluble o pueda hacerse insoluble en agua mediante la gama de pH utilizada en el procedimiento. El vehículo puede ser un líquido cuando la relación entre pigmento y vehículo es elevada, por ejemplo de 90:10 o superior; en proporciones inferiores de pigmento es preferible disponer de un compuesto con un punto de fusión superior a 40°C en calidad de vehículo.

Los vehículos apropiados incluyen, por ejemplo, ésteres de ácido carboxílico derivados de ácido alquil, aril, aralquil o cicloalquil-carboxílico o poliácidos y compuestos de alquil, aril, aralquil, o cicloalquil mono- o poli-hidroxilo, tal como los ésteres de ácido graso, cetil-palmitato, glicerol-tristearato, glicerol-monoestearato, glicerol-tripalmitato, glicerol-trioleato, etilenglicol-dilaurato, etilenglicol-distearato, dietilenglicol-distearato o los ésteres de ácido benzoico, tal como etilenglicol-dibenzoato, neopentil-glicol-dibenzoato, trimetilol-etano-tribenzoato, trimetilol-propano-tribenzoato o los ésteres de ácido dicarboxílico, tal como dibenzil-ftalato, dibutil-ftalato, dioctil-ftalato, dicitclohexil-ftalato y ésteres similares de ácidos adipico, sebáico o

- azelaico; amidas de los ácidos carboxílicos anteriores y amoniaco, o alquil, aril, aralquil o cicloalquil mono- o poli-amidas, tal como estearamida, oleamida, palmitamida, N-alquil-estearamidas o oleamidas, etilen-bis-estearamida;
5. ésteres de fosfato tal como trifenil o tricresil-fosfato, resinas tal como resinas hidrocarbúricas, resinas de xileno-formaldehido, cumarona, cumarona-indeno y resinas cetónicas; polímeros vinílicos, tal como copolímeros de cloruro de polivinilo y cloruro de vinilo, polímeros
10. y copolímeros de acrilato y metacrilato, copolímeros de polivinil-acetato y vinil-acetato; estireno homo y copolímeros; poliolefinas tal como polietileno, polipropileno y poliisobutileno; alcoholes grasos que sean insolubles en agua, tal como alcohol cetílico y alcohol estearílico;
15. y aminas grasas que de por sí no cedan sales acuosolubles, tal como didodecil-amina y distearil-monometil-amina; y oxazélinas grasas; ácidos carboxílicos acuoinsolubles, por ejemplo ácidos grasos de C_{12} y superiores, tal como ácido laúrico, ácido esteárico, ácido bencénico y derivados
20. de resina, tal como resina de madera o sus versiones hidrogenadas o desproporcionadas. Estos ácidos pueden adicionarse también al pigmento como su sal de metal alcalino o amónica disuelta en agua: en este caso el procedimiento se

lleva a cabo, de preferencia, en presencia de sales inorgánicas solubles en agua, por ejemplo cloruro sódico o cloruro cálcico.

5. Estos ácidos se aplican como sus sales solubles y pueden combinarse también con los vehículos no solubles en agua, especialmente los ésteres de sorbitan tal como se define en la solicitud copendiente de la peticionaria nº 48061/77; esta combinación proporciona gránulos que son extraordinariamente útiles para la pigmentación de CPV.
- 10.

La relación ponderal entre pigmento o colorante y vehículo puede ser de hasta 33,3:66,7, de preferencia entre 95:5 y 50:50, mas preferentemente entre 90:10 y 60:40.

15. Cuando el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un vehículo orgánico la cantidad de compuesto amínico utilizado será la que forme una solución del vehículo o por lo menos lo ablande. Cuando se utilicen elevadas relaciones entre pigmento y vehículo o cuando se utilice un vehículo que sea poco soluble en el compuesto amínico pueden ser necesarias proporciones mas elevadas del compuesto amínico para formar gránulos satisfactorios.
- 20.

Los pigmentos y colorantes que pueden utilizarse son aquellos que son insolubles y estables en

la gama de pH requerida para la formación de gránulos y aislamiento. Los pigmentos apropiados son azo, azometina, antraquinona, ftalocianina, nitro, perinona, perileno, dioxazina, tioindigo, isoindolinona, quinacridona, sales o complejos metálicos azo o azometínicos; pueden utilizarse también mezclas de pigmentos. Los colorantes insolubles en agua son aquellos tal como los colorantes azo y ftalocianínicos solubles en disolvente. Estos colorantes pueden utilizarse también como mezclas y en combinación con el pigmento.

10. El vehículo orgánico puede adicionarse con el compuesto amínico, disuelto o dispersado en la amina o pueden adicionarse ambos antes de cualquier calentamiento o en cualquier momento durante el ciclo de calentamiento. El vehículo puede adicionarse también en forma de una dispersión acuosa, por ejemplo, una dispersión acuosa de un polímero o resina tal como cloruro de polivinilo, copolímero de cloruro de vinilo o polietileno de bajo peso molecular (oxidado).

15. Puede utilizarse, al igual que pigmentos o colorantes puros, preparaciones pigmentarias listas para el uso, por ejemplo preparados que contengan, además del pigmento, por ejemplo del 5 al 90%, de preferencia del 10 al 40% en peso de un vehículo.

20. De preferencia se adiciona a la mezcla

- un coloide protector para coadyuvar a la formación de los gránulos y la producción de gránulos de una distribución granulométrica mas uniforme. Cuando éste se utiliza se mezcla, de preferencia, con una suspensión de pigmento acuosa o una dispersión acuosa del compuesto amínico antes de poner en contacto el pigmento y el compuesto amínico. Los coloides protectores apropiados incluyen los derivados de celulosa tal como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, alcohol polivinílico, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, aductos de óxido de etileno u óxido de propileno, polivinilpirrolidona y sus copolímeros o mezclas de estos compuestos. Los compuestos preferidos son los del tipo de hidroxietilcelulosa tal como se ejemplifica por la gama Natrosol de la Hercules Powder Company.
5. .
- 10.
- 15.

La cantidad de coloide protector puede alcanzar hasta el 15%, pero es preferentemente inferior al 5% en peso con respecto al pigmento.

20. El procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura seleccionada, en donde por lo menos se ablande el vehículo, pero de preferencia disuelto en el derivado amínico a la temperatura utilizada.

La mezcla se formula originalmente o

- se ajusta a un pH de por lo menos al que resulta insoluble en agua el compuesto anilínico. La mezcla se agita por lo menos hasta que el pigmento ha migrado de la fase acuosa a la fase orgánica. Se utiliza suficiente agitación para mantener las perlas (o gránulos) en suspensión. El tamaño del gránulo se controla en cierta extensión con la velocidad de la agitación. Contra mayor es la agitación o turbulencia menor es el tamaño del gránulo. Puede utilizarse mayor turbulencia y por tanto gránulos pequeños con el empleo de la mezcla/emulgente modificada expuesta en la solicitud copendiente de la peticionaria nº 48061/77. Los gránulos pueden tener un diámetro entre 0,1 y 5 mm, pero de preferencia entre 0,5 y 2 mm de diámetro.
- 5.
- 10.
15. El tiempo del procedimiento puede variar dependiendo del pigmento utilizado y de las propiedades deseadas del producto. Por ejemplo, algunos pigmentos, particularmente los pigmentos azo, son susceptibles de generar cristales cuando se mantienen en contacto con el compuesto anilínico, dependiendo la cantidad del desarrollo del tiempo de contacto y la temperatura. Contra mayor es el tamaño de los cristales mayor es la opacidad del pigmento. Por consiguiente, cuando se requiere un producto
- 20.

5. con buena opacidad y reología mejorada en el sistema de aplicación, puede aumentarse el tiempo de contacto del pigmento con el compuesto amínico. Cuando, por otra parte, se utiliza un pigmento de este tipo pero se requiere un producto con buena transparencia, puede acortarse el tiempo del procedimiento de modo que sea suficiente para que migre el pigmento en la fase orgánica. En estos casos la adición de un vehículo coadyuva en la formación de gránulos robustos, con lo que se origina un acortamiento del tiempo de procedimiento. La selección de la amina puede afectar también la opacidad/transparencia: las aminas alifáticas tienen menor efecto cristalizante que las aminas aromáticas y producen por tanto mas composiciones transparentes.
- 10.
15. Con estos pigmentos que muestran escasa tendencia o ninguna a la formación de cristales en el procedimiento no existe beneficio con aumentar el tiempo de contacto del pigmento con el compuesto amínico en mas del tiempo requerido para formar gránulos. En estos casos la formación de gránulos está asistida sustancialmente por el empleo de un vehículo. En estos casos la formación de gránulos se coadyuva adicionalmente con el empleo de sales inorgánicas disueltas en el agua durante el proceso de contacto. Ejemplos especialmente típicos de estos
- 20.

pigmentos son los que han sido tratados con un disolvente cristalizante durante una etapa de proceso previa, por ejemplo ftalocianina de cobre halogenada (verde).

Luego se reduce el pH de la mezcla

5. por debajo de aquél con el que el compuesto amínico resulta completamente soluble en agua, o sea sustancialmente por debajo de 7, de preferencia por debajo de 5 con la adición de ácido, lo que formará una sal acuosoluble con el compuesto amínico. Los ácidos preferidos son el
10. ácido clorhídrico y el ácido acético. Esto hace que el compuesto amínico se disuelva en el agua como una sal, abandonando el vehículo orgánico de utilizarse, y gránulos de pigmento en suspensión. En caso necesario, por ejemplo para promover la solución, o si se desea para la manipulación o comportamiento del producto, puede aumentarse o
15. disminuirse la temperatura de la mezcla. Luego se recuperan los gránulos mediante tamizado, lavado y secado. Los gránulos que resulten excesivamente pequeños para recuperarse de este modo pueden separarse por filtración y volverse
20. a utilizar en una partida subsiguiente.

Para recuperar el disolvente se eleva el pH del filtrado usualmente hasta un pH superior a 7, por ejemplo 10, con lo que el disolvente resulta insoluble, se separa del agua y puede recuperarse para el empleo

subsiguiente, por ejemplo mediante decantación. El derivado anilínico puede purificarse adicionalmente, de ser necesario, mediante destilación en vapor.

5. También es posible combinar el proceso de granulación del presente invento con un proceso de tratamiento de disolvente de pigmento, para mejorar aquellas propiedades del pigmento que se sabe se mejoran con un tratamiento de disolvente. El tratamiento de disolvente puede llevarse a cabo antes o durante la etapa de granulación. Por ejemplo, una ftalocianina en un estado altamente agregado de una mezcla de forma cristalina alfa/beta, producida por ejemplo por molturación en seco, puede disgregarse y convertirse sustancialmente a la forma beta utilizando el compuesto amínico como disolvente en un proceso de tratamiento de disolvente.

10.

15.

Los gránulos, especialmente aquellos de <1 milímetro de diámetro pueden mejorarse en una naturaleza de flujo libre inicialmente y durante el almacenamiento mediante la adición de un reducido porcentaje, por ejemplo, de hasta el 2% en peso, de un material inorgánico o inorgánico modificado finamente dividido utilizado convencionalmente para impartir estas propiedades, tal como un sílice o silicato finamente

20.

dividido; estos materiales pueden adicionarse convenientemente a los gránulos por simple mezcla. Los materiales especialmente ventajosos de este tipo son los sílices finamente divididos con modificaciones superficiales mediante grupos orgánicos tal como el Aerosil R 972 de Degussa.

El producto del invento pueden utilizarse para la pigmentación de cualquier sistema, tal como medios de revestimiento superficial, por ejemplo pintura y tinta, o plásticos. El vehículo utilizado se elegirá normalmente de modo que sea compatible con el sistema que ha de pigmentarse. El producto, cuando se incorpora al sistema, libera el pigmento del gránulo para colorear el material.

El invento se ilustra por medio de los ejemplos siguientes en donde las partes son partes en peso.

EJEMPLO 1.

Se agitaron 25,5 partes de Pigment C.I. Yellow 93 de una torta de prensado acuosa al 30% peso/peso con 600 partes de agua conteniendo 0,5 partes de hidroxietil-celulosa, durante 10 minutos y a la temperatura del ambiente. Se adicionaron 13 partes por volumen de dietil-anilina y se elevó el pH a 10,0; se adicionaron 1,5 partes de tristearato de sorbitán y 3,0 partes de

diciclohexil-ftalato y se elevó la temperatura a 85°C. Después de agitarse durante otros 30 minutos a 85°C se descendió el pH a 1,0 con la adición de ácido clorhídrico 5N.

5. Se prosiguió la agitación durante 60 minutos mas y los gránulos así formados se recuperaron pasando la mezcla a través de un tamiz de 60 mallas B.S. y lavándose con, alternativamente, agua a 50°C y agua a la temperatura del ambiente hasta la exención de cloruro.
10. Los gránulos, después de secado a 40°C en una secadora con aire circulante, ofrecieron una película color amarillo claro con la incorporación a cloruro de polivinilo y polietileno.

EJEMPLO 2.

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 a excepción de que 3,0 partes de resina hidrocarbónica (Hercules A80) sustituyeron las 3,0 partes de diciclohexil-ftalato. Se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 3.

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 a excepción de que se utilizó en calidad de disolvente

19 partes en volumen de dietilanilina. Se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 4.

5. A 18,0 partes de C.I. Pigment Yellow 13 en 600 partes de agua, obtenido mediante un acoplamiento acuoso tamponado de acetato convencional, se adicionaron 0,36 partes de hidroxietil-celulosa. Se elevó el pH a 10,0 mediante la adición de hidróxido sódico 2N y
10. se adicionaron 2,4 partes de tristearato de sorbitán y 10 partes por volumen de dietilanilina.

15. La temperatura se elevó a 85°C y se mantuvo durante 30 minutos, adicionándose luego 9,6 partes de Hercules A80. Después de una agitación de 30 minutos mas se descendió el pH a 1,0 y, después de agitarse durante 4 horas mas se separó el producto como en el ejemplo 1. El producto puede incorporarse a una tinta litográfica fina para obtener una dispersión satisfactoria.

20.

EJEMPLO 5:

Se disolvieron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa en 200 partes de agua. Se adicionaron 18 partes de C.I. Pigment Blue 15,3 suspendido en 120 partes de agua

- a 3,7 partes en 200 partes de agua de la sal formada entre C.I. Direct Blue 86 y Rosin AminaD. A esta mezcla se adicionaron 10 partes de dietilanilina y se ajustó el pH a 10,0 mediante la adición de hidróxido sódico 2N.
5. Se elevó la temperatura a 85°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Se adicionaron 20 partes de una fusión de Hercules A80 (una resina hidrocarbónica de Hercules Powder Company) y alcohol cetílico en la relación de 2:1 y al cabo de otros 60 minutos se hizo
10. descender el pH a 1,0 con la adición de ácido clorhídrico 5N. Se prosiguió la agitación durante otros 60 minutos y los gránulos resultantes se recuperaron como en el ejemplo 1. Los gránulos pigmentados así producidos pueden dispersarse fácilmente en un medio de gravado para publicación.
- 15.

EJEMPLO 6.

- Se disolvieron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa en 200 partes de agua y a ello se adicionaron 27 partes de ftalocianina de cobre (previamente moltgrado con cloruro cálcico al 12% peso/peso en una relación alfa/beta de 60:40) en 150 partes de agua y 7,5 partes
20. en 200 partes de agua de la sal formada entre C.I. Direct

Blue 86 y monometil di-(sebo hidrogenado)amina. Se
adicionaron 10 partes de dietilanilina y luego se elevó
el pH de la mezcla hasta 10,0 como en el ejemplo 5, y
el proceso y cantidades subsiguientes fueron de nuevo como
5. en el ejemplo 5. Los gránulos pigmentados así producidos
pueden dispersarse facilmente en un medio de fotograbado
de publicación.

EJEMPLO 7.

A una suspensión acuosa agitada de
10. 100 partes de pigmento - C.I. Pigment Yellow 13 -
se adicionaron 2 partes de hidroxietil-celulosa. Se
elevó la temperatura hasta 80°C y se ajustó el pH a 10
con la adición de hidróxido sódico 2N. Luego se adicionó
una solución de 20 partes de dicitclohexil-ftalato en 50
15. partes de dietil-anilina y se agitó la mezcla hasta que
migró el pigmento de la fase acuosa a la fase orgánica.
Luego se ajustó el pH a 1 mediante la adición de ácido
clorhídrico. Se mantuvo la agitación a pH 1 durante
otros 15 minutos. Luego se separó la composición pigmen-
20. ta - 120 partes - mediante tamizado (60 mallas) y lavado
inicialmente con agua + ácido (pH3) y luego con agua sola.
El producto se secó a 60°C. La composición sin polvo
resultante se incorporó satisfactoriamente a barniz

litográfico.

EJEMPLO 8.

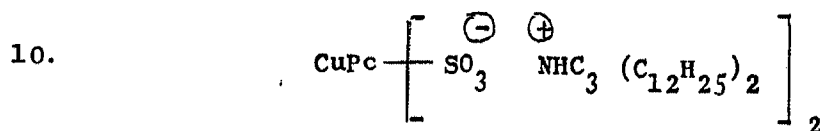
5. A una suspensión acuosa agitada de
40 partes de C.I. Pigment Blue 15,3 en 800 partes de agua
a pH 10 se adicionaron 10 partes de polietileno oxidado
de bajo peso molecular en forma de una emulsión al
20% peso/peso. Luego se adicionaron 0,2 partes de
hidroxietil-celulosa y se agitó la mezcla en una mezcladora
de elevada energía a 85°C. Luego se extrajo la mezcladora
de elevada energía y se insertó un agitador de paletas.
10. Se adicionaron 20 partes de dietil-anilina y se mantuvo
la mezcla durante 30 minutos. Luego se ajustó el pH
a 1 con la adición de HCl durante 2 - 3 minutos y se
agitó la mezcla durante 30 minutos mas. Se separaron
15. por tamizado los gránulos resultante sobre un tamiz
de 60 mallas (B.S.), se lavó con ácido diluido y luego
con agua y a continuación se secó a 60°C para obtener
50 partes de un producto que puede dispersarse en poli-
etileno.

20. EJEMPLO 9.

Utilizando una mezcladora de cavitación
se agitaron, a alta velocidad, 10 partes de resina

Staybelite (resina de madera hidrogenada) y 22,5 partes de solución acuosa de hidróxido potásico al 50% en 100 partes de agua a 50°C., hasta formarse una dispersión uniforme (aproximadamente 20 minutos).

5. En un recipiente independiente se disolvieron 15 partes de dicitclohexil-ftalato en 30 partes de dietil-anilina con calentamiento y se adicionaron con agitación 10 partes del compuesto de la fórmula media:



- cuya preparación se describe en el ejemplo 6 de la solicitud copendiente de la peticionaria nº 18736/ 76, hasta formar una pasta homogénea a 50-60°C. Se adicionó esta pasta a la dispersión de resina Staybelite con la ayuda de otras 10 partes de dietil-anilina, y el conjunto se agitó a alta velocidad hasta la formación de emulsión azul homogénea (proximadamente 15 minutos).
20. 92 partes de ftalocianina de cobre bruta y 8 partes de ftalimida se molturaron en un molino de bolas hasta que el 55% de la ftalocianina de cobre estuvo en la forma alfa-cristalina. Se agitaron 97,8 partes

de esta mezcla, correspondiente a 90 partes de ftalocianina de cobre, en 200 partes de agua a 50°C hasta total humectación. Con agitación de elevada velocidad se virtió la dispersión azul anterior en el pigmento humectado y se mantuvo la agitación durante 30 minutos, utilizando refrigeración externa, según se requiera, para mantener la temperatura de la mezcla entre 50 y 55°C.

La agitadora de alta velocidad se substituyó por un agitador de paletas. Mientras se agitaba a aproximadamente 150 r.p.m. se adicionó una solución de 5 partes de cloruro cálcico y 71 partes de ácido clorhídrico concentrado en 500 partes de agua, durante 5 minutos. Al cabo de 30 minutos mas de agitación se aisló por filtración la composición pigmentaria así formada, se lavó para eliminar la sal y el ácido con agua caliente y se secó a 50 - 60°C.

Se obtuvieron 120,8 partes de pequeños gránulos sin polvo con excelente reología y resistencia de color en tintas de fotograbado de publicación a base de tolueno.

EJEMPLO 10.

Se agitaron 20 partes de pigmento de beta-cobre-ftalocianina y 0,3 partes de Synperonic NX

(un condensado de nonil-fenol/óxido de etileno) en 500 partes de agua hasta que se humectó por completo el pigmento. Se elevó el pH hasta 11 con solución diluida de hidróxido sódico y se adicionaron 0,5 partes de

5. hidroxietil-celulosa antes de elevar la temperatura a 50°C.

Se disolvieron 5 partes de una resina de cumarona-indeno (Escores 11028) en 10 partes de dietil-anilina con calentamiento. Esta solución se adicionó

10. a la suspensión de pigmento mientras se agitaba con un agitador de paletas a aproximadamente 150 r.p.m. y se agitó la mezcla a 50°C durante 30 minutos. Mientras se mantenía de la agitación se redujo el pH a 1 mediante la adición, durante 5 minutos, de ácido clorhídrico.

Después de agitarse durante 30 minutos

15. mas la composición pigmentaria así formada se recuperó mediante vertido de la mezcla reaccional en un tamiz de 100 mallas, lavado para la liberación de sal y ácido con agua caliente y secado a 50 - 55°C.

Se obtuvieron 22,3 partes de gránulos esféricos de tamaño uniforme de aproximadamente 1 mm de diámetro aptos para la preparación de tintas litográficas.

20.

EJEMPLO 11.

5. Se agitó, durante 5 horas, en reflujo y en 250 partes de azeotropo isopropanol-agua 48,9 partes de la mezcla de ftalocianina de cobre molturada del ejemplo 9 conteniendo 45 partes de ftalocianina de cobre. Se adicionaron 250 partes de agua y se separó mediante destilación el azeotropo de isopropanol-agua. Se adicionaron 250 partes mas de agua para reducir la temperatura hasta 50°C. Se disolvieron 12,5 partes de una resina hidrocarbónica 10. (Hercules A80) en 25 partes de dietilanilina con calentamiento y se adicionó a la suspensión de pigmento en agitación. Al cabo de 15 minutos se adicionaron 5 partes del compuesto de ácido ftalocianin-sulfónico de cobre-amina 15. de sebo del ejemplo 6 y se agitó la mezcla durante 15 minutos mas. Se acidificó la mezcla reaccional con la adición de 30 cc de ácido clorhídrico concentrado en 30 cc de agua.

20. La composición pigmentaria así formada se recuperó sobre un tamiz de 60 mallas (B.S.), se lavó con agua caliente y se secó a 50 - 55°C.

Se obtuvieron 58,2 partes de gránulos esféricos el 78% de los cuales presentaron un diámetro comprendido entre 0,21 y 0,32 mm.

EJEMPLOS 12 - 18

Se adicionaron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa a 20 partes de C.I. Pigment Yellow 17 presente en una suspensión acuosa de un acoplamiento azo.

5. Se elevó la temperatura hasta 80°C y se ajustó el pH a 10. Luego se adicionaron 10 partes de alquil-anilina y cantidades variables de di-isooctil-ftalato (DiOP), tal como se expone en la Tabla que sigue. Se agitó la mezcla

10. durante 20 minutos al cabo de cuyo tiempo se formaron perlas de 1 - 2 mm de diámetro, luego se ajustó el pH a ~ 1 con ácido clorhídrico y se prosiguió la agitación durante 5 minutos. Luego se separaron las perlas por filtración, se lavaron y secaron a 50°C. Los productos

15. resultantes fueron gránulos de tamaño uniforme que pudieron incorporarse a CPV plastificado para obtener una película de color amarillo claro.

20.

Ejemplo	Alquilanilina	Partes de DiOP
12	N,N-dietil-anilina	2
13	N,N-dietil-anilina	4
14	N,N-dietil-anilina	6
15	N-etil-anilina	2
16	N-butil-anilina	2
17	N-ciclohexil-anilina	2
18	N-hidroxietil-N-ciclohexil-anilina	2

EJEMPLOS 19 - 23

5. Se adicionaron 0,2 partes de hidroxietil-
- celulosa (Natrosol 250 HR) a 20 partes de C.I. Pigment
Yellow 17 presente en una suspensión acuosa de un acopla-
miento azo. Se elevó la temperatura a 80°C y se ajustó
el pH a 10 mediante la adición de hidróxido sódico 2 N.
Se adicionaron 10 partes de N,N-dietil-anilina y
2 partes de un vehículo, tal como se expone en la tabla
que sigue. Se agitó la mezcla durante 60 minutos en cuyo
10. tiempo se formaron gránulos de 1-2 mm. Luego se ajustó
el pH a 1 con ácido clorhídrico y se prosiguió la agitación
durante 5 minutos. Luego se separaron por filtración los
gránulos, se lavaron para liberar las sales y se secaron
a 50°C. Los productos resultantes se dispersaron en
15. un medio de tinta litográfica para obtener un concentrado
de tinta para impresión.

20.

Ejemplo	Vehículo
19	Hercules A80 (una resina hidrocarbúrica)
20	Cetil-palmitato
21	Crodamida 0 (oleamida)
22	Celulosa-acetato propionato
23	Kemamina 19 701 (monometil-di- (sebo hidrogenado)amina)

EJEMPLO 24.

20 partes de C.I. Pigment Yellow 17

presente en una suspensión acuosa de un acoplamiento azo
y 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250 HR)

5. se ajustó a pH 10 con la adición de hidróxido sódico 2N.
Se adicionó a la suspensión pigmentaria 2 partes de
resina de madera hidrogenada (Staybelite resin) en forma de
una solución acuosa de su sal potásica. Después de agitarse
durante 10 minutos se adicionó 1 parte de cloruro cálcico
10. dihidrato en 10 partes de agua y se elevó la temperatura
a 85°C. Luego se adicionaron 10 partes de NN-dietil-anilina
y se prosiguió la agitación durante 1 hora a 85°C.
Se ajustó el pH a 1 con ácido clorhídrico y se separó
el granulado por filtración. Luego se lavó y se secó.
15. El producto se dispersó fácilmente en barniz litográfico.

EJEMPLO 25.

A la suspensión pigmentaria del ejemplo 24

- se adicionaron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol
250 HR) 2 g de ácido esteárico y 0,6 partes de cloruro
20. cálcico dihidrato; se ajustó el pH a 10 mediante la
adición de hidróxido sódico 2N, se elevó la temperatura
a 85°C y se adicionaron 10 partes de NN-dietil-anilina.

Después de agitarse durante 1 hora el pH se ajustó a 1 con la adición de ácido clorhídrico 3N y se separaron los gránulos por filtración. Luego se lavaron y secaron. El producto puede dispersarse en cloruro de polivinilo.

5. EJEMPLO 26.

Se agitó durante 20 minutos a 5°C una suspensión acuosa de 100 partes de C.I. Pigment Yellow 13 formado en un acoplamiento azo convencional y 2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250 HR). Se ajustó la suspensión a pH 10 con la adición de hidróxido sódico 2N, y se adicionó una mezcla de 10 partes de dioctil-ftalato y 100 partes de dietil-anilina. Se prosiguió la agitación durante 90 minutos a 15°C hasta que se completó la formación de gránulos. Luego se ajustó el pH a 1 con la adición de ácido clorhídrico y se lavó y secó a 50°C los gránulos resultantes, 100 partes, recuperados mediante separación sobre un tamiz de 60 mallas. El producto puede dispersarse en un medio de tinta litográfica.

15. EJEMPLO 27.

20. Se dispersaron 20 partes de C.I. Pigment Green 7 en forma de una torta prensada al 30% peso/peso en 600 partes de agua en la que se disolvieron 30 partes

- de acetato sódico y 10 partes de cloruro sódico. Después de elevarse la temperatura hasta 85°C se adicionaron 10 partes de NN-dietil-anilina y se prosiguió la agitación durante 2 horas a 85°C. Luego se redujo el pH hasta justo por debajo de 1 con la adición de ácido clorhídrico 5N.
5. Se separaron 20 partes de gránulos sobre un tamiz de 60 mallas B.S. y después de lavado cuidadoso para eliminar las sales inorgánicas y ácidos, se secó el producto a 55°C. Los gránulos resultantes sin polvo pueden dispersarse en un medio de tinta litográfica.
- 10.

EJEMPLO 28.

- Se dispersaron 16 partes de C.I. Pigment Green 7 en forma de una torta prensada al 30% peso/peso en 390 partes de agua. A esta dispersión se adicionaron 3 partes de resina de madera hidrogenada (resina Staybelite) en forma de una solución acuosa de su sal potásica.
15. Se agitó esta mezcla durante 2 horas, luego se adicionaron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250HR) y 3 partes de tristearato de sorbitán (Span 65). Luego se calentó esta mezcla a pH 9 a 85°C, a continuación se ajustó el pH a 6 con ácido clorhídrico 5N y se adicionaron 24 partes de acetato sódico, 8 partes de cloruro sódico
- 20.

5. y 16 partes de NN-dietil-anilina. Se agitó la mezcla a 85°C durante 5 minutos, y luego se ajustó el pH hasta justo por debajo de 1 con la adición de ácido clorhídrico 5N. Se filtraron los gránulos resultante sobre un tamiz de 60 mallas B.S, se lavó para liberar las sales inorgánicas y los ácidos y se secó a 55°C. El producto resultante, 22 partes, puede dispersarse en C.P.V. plastificado.

EJEMPLOS 29 - 34

10. Se preparó una serie de pigmentos azoicos de bisarilamida según técnicas de acoplamiento azo convencionales. A 20 partes de los diversos pigmentos en forma de suspensiones acuosas al 5% peso/peso, tal como se expone en la tabla, se adicionaron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250HR) y, después de ajustar el pH a 10 con hidróxido sódico 2N, se adicionaron 10 partes de NN-dietilanilina.

20. En cada caso se elevó la temperatura a 85°C y se prosiguió la agitación a esta temperatura durante 2 horas; luego se ajustó el pH a justo por debajo de 1 con la adición de ácido clorhídrico 5N y se aisló el producto granular por separación mediante lavado de sales inorgánicas y ácidos, seguido de secado a 60°C.

Los productos resultantes se dispersaron en un medio de tinta oleosa litográfica.

	<u>Ejemplo</u>	<u>Pigmento</u>
5.	29	C.I. Pigment Yellow 13
	30	C.I. Pigment Yellow 12
	31	C.I. Pigment Yellow 14
	32	C.I. Pigment Yellow 17
	33	C.I. Pigment Yellow 55
10.	34	C.I. Pigment Yellow 63

EJEMPLO 35.

Se calentó a 85°C, a pH6, 20 partes de C.I. Pigment Yellow 13, en forma de una suspensión acuosa al 5% peso/peso preparado en una copulación azo acuosa convencional y 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250 HR). Se adicionaron 10 partes de NN-dietil-anilina y se prosiguió la agitación durante 30 minutos más. Se ajustó el pH hasta justo por debajo de 1 con ácido clorhídrico 5N y se aisló el producto granular con filtración, se lavó para eliminar las sales y ácidos inorgánicos y se secó a 55°C. Las propiedades de este producto fueron similares a las del ejemplo 29.

EJEMPLO 36.

100 partes de una suspensión acuosa de C.I. Pigment Yellow 13, preparada como en el ejemplo 35, se ajustó a pH 11 con hidróxido sódico 2N y se adicionó 1 parte de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250HR) y 30 partes de resina de madera hidrogenada en forma de una solución acuosa de su sal potásica. Se elevó la temperatura de la mezcla a 85°C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. Luego se ajustó el pH a 6,2 y se adicionaron 50 partes de NN-dietil-anilina. Se continuó la agitación durante 15 minutos y luego se redujo el pH hasta justo por debajo de 1 con la adición de ácido clorhídrico 5N. Los gránulos esféricos regulares se recuperaron por filtración, se lavaron para separar las sales y ácidos inorgánicos y se secó a 55°C. Los gránulos resultantes se dispersaron en un medio de tinta oleosa litográfica para obtener una impresión de brillo excelente.

EJEMPLO 37.

Se repitió el proceso y cantidades del ejemplo 36 pero se redujo la cantidad de resina de madera hidrogenada a 10 partes. Se obtuvo un producto similar con propiedades análogas.

EJEMPLO 38.

- Se ajustó a pH 10, con la adición de hidróxido potásico, 20 partes de una suspensión acuosa al 5% peso/peso de una composición C.I. pigment Yellow 13, formada por tratamiento con un colorante de ácido sulfónico y Rosin Amina D según el ejemplo 109 de la P.B. 1.356.253.
5. Se adicionaron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250HR) y 2 partes de resina de madera hidrogenada (Staybelite Resin), en forma de una solución acuosa de su sal potásica
10. y se calentó la mezcla a 85°C. Luego se adicionaron 10 partes de NN-dietil-anilina y se agitó la mezcla durante 1 hora a 85°C antes de ajustar el pH a justo por debajo de 1 con la adición de ácido clorhídrico 5N. Se filtraron los gránulos esféricos resultantes, se lavaron para
15. separar las sales y ácidos inorgánicos y se secó a 50°C. Este producto puede dispersarse en tinta oleosa litográfica y muestra mayor transparencia que el producto del ejemplo 37.

EJEMPLO 39.

- Se repitió el procedimiento y cantidades del ejemplo 37 pero se aumentó la cantidad de resina de madera a 6 partes. Se obtuvo un producto similar de aspecto y rendimiento que el del ejemplo 12.
- 20.

EJEMPLO 40.

5. Se ajustó a pH 10 con la adición de hidróxido sódico 2N 20 partes de una suspensión acuosa al 5% peso/peso de C.I. Pigment Yellow 13, preparada como en el ejemplo 9, y 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250MR). Se adicionaron 20 partes de NN-dietil-anilina y 2 partes de dioctil-ftalato y se agitó la mezcla durante 45 minutos a 20°C. Luego se ajustó el pH a justo por debajo de 1 con la adición de ácido 10. clorhídrico. Se aisló la composición granular por filtración, se lavó para separar las sales y ácido inorgánico y se secó a 55°C. El producto granular resultante puede dispersarse en tinta litográfica.

EJEMPLO 41.

15. Se ajustó a pH 10 mediante la adición de hidróxido sódico 2N 20 partes de C.I. Pigment Ywllow 74 en forma de una suspensión acuosa al 5% peso/peso, preparada por acoplamiento azo acuoso convencional y 0,2 partes 20. de hidroxietil-celulosa. Luego se adicionaron 2 partes de resina de madera hidrogenada (Stabybelite Resin), en forma de una solución acuosa de su sal potásica, se elevó la temperatura a 85°C y se adicionaron 10 partes de NN-dietil-anilina. Se prosiguió la agitación a 85°C

durante 2 horas, se ajustó el pH a justo por debajo de 1 mediante la adición de ácido clorhídrico 5N y se aisló el producto por filtración sobre un tamiz de 60 mallas B.S, se lavó para eliminar las sales y ácido inorgánico y

5. se secó a 55°C. Los gránulos resultantes generalmente esféricos pueden dispersarse en tinta litográfica o pintura decorativa; en esta última aplicación puede obtenerse una película opaca muy deseable.

EJEMPLO 42.

10. Se ajustó a pH 7 con la adición de hidróxido potásico 2N 30 partes de C.I. Pigment Yellow 83 en forma de una suspensión al 5% peso/peso, producida en una copulación azo acuosa convencional y se adicionaron 3 partes de resina de madera hidrogenada (Staybelite Resin)
15. en forma de una solución acuosa de su sal potásica. Se adicionaron luego 0,3 partes de hidroximetil-celulosa (Natrosol 250MR) y la suspensión ahora a pH 10 se calentó a 85°C y se mantuvo a 85°C durante 10 minutos antes de ajustarse a pH 6 con ácido clorhídrico 5N. Se adicionaron
20. luego 30 partes de NN-dietil-anilina y se prosiguió la agitación a 85°C durante otros 10 minutos. Luego se ajustó el pH a menos de 1 con la adición de ácido clorhídrico 5N y se aislaron los gránulos mediante filtración sobre un

5. tamiz de 60 mallas B.S, se lavó para eliminar las sales inorgánicas y el ácido y se secó a 60°C. El producto resultante puede dispersarse en tinta oleosa para obtener una película de tinta transparente. En una tinta líquida ligante nitrocelulósico - disolvente alcohólico se obtuvo excelente reología y la película resultante mostró excelente brillo.

EJEMPLO 43.

10. Se ajustó a pH 7 y calentó a 85°C 30 partes de una suspensión acuosa de C.I. Pigment Yellow 83, como la producida con el ejemplo 42, y 0,3 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250MR). Se adicionaron 30 partes de NN-dietil-anilina con agitación y se prosiguió el contacto durante 3 horas a 85°C. Luego se ajustó el pH a justo
15. por debajo de 1 con la adición de ácido clorhídrico 5N y los gránulos generalmente esféricos se aislaron mediante filtración sobre un tamiz de 60 mallas B.S., se lavaron para eliminar las sales inorgánicas y ácido y se secaron a 60°C. Los gránulos secos resultaron de flujo libre y
20. robustos frente a la presión aplicada. La incorporación en una tinta litográfica dió una película ligeramente mas opaca que el producto del ejemplo 42; una tinta de ligante nitrocelulósico - disolvente alcohólico exhibió de nuevo

buena reología y una película final de excelente brillo, como en el ejemplo 42.

EJEMPLO 44.

5. Se ajustó a pH 11 una mezcla de 30 partes de una suspensión acuosa de C.I. Pigment Yellow 83, como la producida para el ejemplo 42 y 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250 H) y se adicionaron 15 partes de NN-dietilanilina. Se elevó la temperatura hasta 95° y se mantuvo a esta temperatura con agitación constante
10. durante 6 horas. Luego se redujo el pH a 0,5 mediante la adición de ácido clorhídrico 5N. Luego se recuperó el producto mediante filtración sobre un tamiz de 60 mallas B.S., se lavó para eliminar las sales inorgánicas y el ácido y se secó a 55°C. El producto resultante fue en forma
15. de gránulos generalmente esféricos con un diámetro medio de 0,5 - 1 mm.

EJEMPLO 45.

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 44 con una formulación idéntica y condiciones de agitación pero omitiendo la hidroxietil-celulosa: el producto resultante fueron gránulos de 3-5 mm de diámetro.

EJEMPLO 46.

Se adicionaron 15 partes de C.I. Pigment Red 38 en forma de una suspensión acuosa al 5% peso/peso, obtenida mediante una copulación acuosa convencional, a 400 partes de agua y se elevó el pH a 6,3; se adicionaron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa y comenzó el calentamiento. Cuando se alcanzó una temperatura de 70°C se adicionaron 15 partes de NN-dietilanilina y se elevó la temperatura hasta 80°C. Después de agitación a 80°C durante otras 3 horas se hizo descender el pH hasta justo por debajo de 1,0 con la adición de ácido clorhídrico 10N y se separó el producto y se secó como en el ejemplo 45. Los gránulos esféricos resultante se dispersaron fácilmente en un medio de tinta litográfica.

15. EJEMPLO 47.

18 partes de unapigmento de beta-cobre-ftalocianina y 2 partes de bis-cetiloxi-sulfanilida de ftalocianina de cobre (cuya preparación se describe en la solicitud copendiente de la peticionaria N° 50054/76) en forma de una suspensión acuosa al 10% peso/peso se dispersaron en 500 partes de agua en donde se disolvieron 40 partes de cloruro sódico. A esta dispersión se adicionaron 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250HR) y se comenzó

- el calentamiento con agitación. A 70°C se adicionaron 5 partes de dicitclohexil-ftalato disuelto en 15 partes de N,N-dietil-anilina y se llevó la temperatura hasta 80°C, prosiguiéndose la agitación durante 2 horas. Luego se
5. redujo el pH hasta justo por debajo de 1,0 con la adición de ácido clorhídrico 10N. Se separaron los gránulos resultantes mediante filtración y se lavó para eliminar el cloruro con agua y se secó a 40°C en una secadora con circulación de aire. El producto puede dispersarse en
10. un medio litográfico y de fotografado de publicación.

EJEMPLO 48.

- Se adicionaron 200 partes de la suspensión de pigmento acuosa del ejemplo 47 a 500 partes de agua en donde se habían disuelto 20 partes de cloruro sódico.
15. A esta dispersión se adicionaron 0,5 partes de una amina grasa primaria (sebo) (Crodamina IT de Croda) como el acetato en solución acuosa y 1,5 partes de una resina de madera hidrogenada (Staybelite Resin) como una solución acuosa de su sal potásica y 0,1 parte de hidroximetil-celulosa.
20. El calentamiento comenzó y, a 70°C, se adicionaron 15 partes de N,N-dietil-anilina y se llevó la temperatura a 80°C y se prosiguió la agitación durante 80 minutos mas.

Luego se redujo el pH como en el ejemplo 21 y el producto resultante, que estuvo constituido por gránulos generalmente esféricos, se separó sobre un tamiz de 60 mallas B.S., se lavó para liberar lásciones de cloruro y se secó a 40°C como en el ejemplo 47.

EJEMPLO 49.

Se dispersaron 27 partes de ftalocianina de cobre (previamente molturado hasta una relación alfa/beta de 60:40) y 30 partes de cloruro sódico en 700 partes de agua. Se adicionó 0,1 parte de hidroxietil-celulosa y se comenzó el calentamiento. Cuando se alcanzó una temperatura de 70°C se adicionó 1,5 partes de una amina grasa secundaria (aceite de coco) (Armenn 2C de Armour Hess) disuelto en 11,2 partes de N,N-dietil-anilina. Se elevó la temperatura a 80°C y 1 hora después de la adición de la dietilanilina se adicionaron 6 partes de una resina de madera hidrogenada (Staybelite Resin) en forma de una solución acuosa de su sal potásica. A ello le siguieron 3 partes de bis-cetiloxisulfanilida de ftalocianina de cobre del ejemplo 21. Después de agitación durante 15 minutos mas se descendió el pH hasta justo por debajo de 1,0 con la adición de ácido

clorhídrico 10N y los gránulos resultantes generalmente esféricos se separaron como en el ejemplo 28. Los gránulos así obtenidos pueden dispersarse fácilmente en un medio de tinta litográfica.

5. EJEMPLO 50.

Se dispersaron 30 partes de ftalocianina de cobre (previamente molturada hasta una relación alfa/ beta de 55:40) y 30 partes de cloruro sódico en 700 partes de agua y se adicionó 0,1 parte de hidroxietil-celulosa. Se inició el calentamiento y se adicionaron 7,5 partes de una resina de madera hidrogenada (Staybelite Resin) en forma de una solución acuosa de su sal potásica. A una temperatura de 75°C se adicionaron 15 partes de N,N-dietilanilina y se agitó la mezcla a 80°C durante 2 horas mas. Se hizo descender el pH como en el ejemplo 47 y los gránulos resultantes, después de separarse y secarse como en el ejemplo 48, pueden dispersarse fácilmente en un medio de tinta litográfica.

EJEMPLO 51.

20. Se dispersaron 81,0 partes del pigmento del ejemplo 24, 90 partes de cloruro sódico y 9,0 partes de bis-cetiloxisulfanilida de ftalocianina de cobre del

- ejemplo 47 en 1500 partes de agua. Se inició el calentamiento y se adicionaron 2,25 partes de una amina grasa primaria (sebo) (Crodamine IT de Croda) como el acetato en solución acuosa y 20,25 partes de una resina de madera hidrogenada (Staybelite Resin) como una solución acuosa de su sal potásica. Se prosiguió la agitación durante 1 hora y se adicionó a la suspensión a 80°C 70 partes de N,N-dietilanilina. Al cabo de otros 15 minutos se hizo descender el pH como en el ejemplo 27 y los gránulos resultantes, después de separarse y secarse como en el ejemplo 48, pueden dispersarse fácilmente en un medio de tinta litográfica y de fotograbado de publicación.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 52.

- Se dispersaron 24 partes de C.I. Pigment Orange 34 en forma de una suspensión acuosa al 5% peso/peso, obtenida mediante una copulación acuosa tamponada de acetato convencional, en 100 partes de agua y se elevó el pH a 7,0 con la adición de solución de hidróxido potásico 2N. Se adicionaron 12 partes de N,N-dietilanilina y se elevó la temperatura hasta 80°C durante 45 minutos. Después de agitación a 80°C durante 15 minutos mas se hizo descender el pH hasta justo por debajo de 1,0 con la adición de
- 15.
- 20.

- ácido clorhídrico 10N. Se separaron los gránulos resultantes mediante filtración y se lavaron para separar el cloruro y se secó como en el ejemplo 47. Los gránulos de 0,5-4 mm de diámetro pueden dispersarse fácilmente en un medio de tinta litográfica.
- 5.

EJEMPLO 53.

- Se adicionaron 120 partes de C.I. Pigment Orangé 34 en forma de una suspensión acuosa al 5% peso/peso, obtenida mediante una copulación acuosa tamponada de acetato convencional a 500 partes de agua y se elevó el pH hasta 8,0 mediante la adición de solución de hidróxido sódico 2N; se adicionaron 0,6 partes de hidroximetil-celulosa y se inicio el calentamiento. Cuando se alcanzó una temperatura de 60°C se adicionaron 120 partes de N,N-dietilanilina y se elevó la temperatura hasta 80°C. Después de agitarse a 80°C durante 2 horas se hizo descender el pH hasta justo por debajo de 1,0 con la adición de ácido clorhídrico 10N y se separó el producto y se secó como en el ejemplo 48. Los gránulos esféricos resultantes de 0,3-1 mm de diámetro se dispersaron fácilmente en un medio de tinta litográfica.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 54.

Se dispersaron 15 partes de C.I. Pigment

- Red 3 en forma de una suspensión acuosa al 5% peso/peso, obtenida mediante una copulación acuosa convencional, en 400 partes de agua y se elevó el pH a 8,0 con la adición de hidróxido sódico. Se adicionaron 0,3 partes de hidroxietil-celulosa y se inició el calentamiento. Cuando se alcanzó una temperatura de 80°C se adicionaron 10 partes de N,N-dietilanilina y se agitó la mezcla durante otras 2 horas a 80°C. Luego se redujo el pH hasta 1,0 mediante la adición de ácido clorhídrico 10N y se separó el producto y se secó como en el ejemplo 47. Los gránulos resultantes pueden dispersarse fácilmente en un medio de tinta litográfica.
- 5.
- 10.

EJEMPLOS 55-60

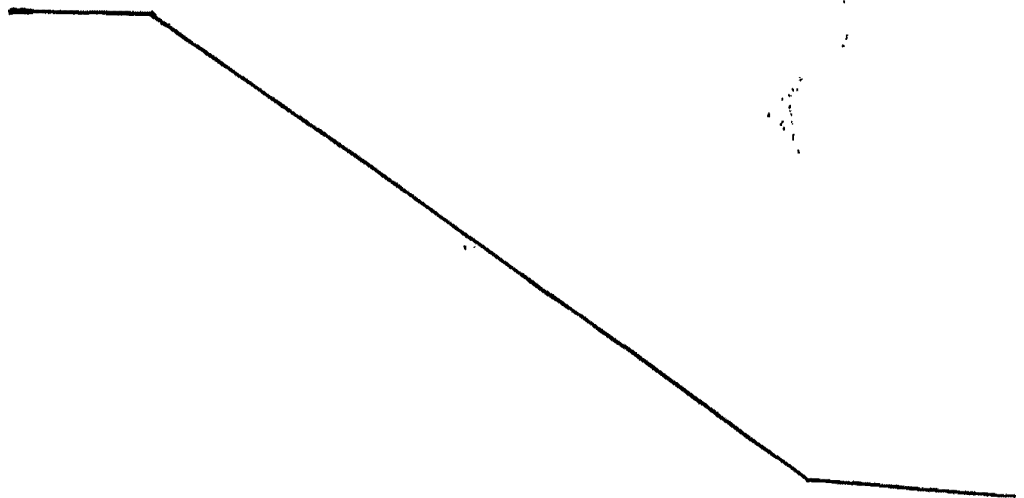
- Se repitió el procedimiento del ejemplo 36 a excepción de que la N,N'-dietil-anilina se sustituyó por una cantidad igual de las aminas indicadas a continuación. El aspecto y comportamiento del producto fue equivalente al del ejemplo 36.
- 15.

	<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>
20.	55	N,N'-dimetil-3-metilanilina
	56	N,N'-dipropil-anilina
	57	N-etil-2-metilanilina

58	N,N'-dibutilanilina
59	2,5-dimetilanilina
60	metil-antranilato

EJEMPLOS 61-69

5. Se calentó a pH8 y a 85°C 20 partes de un pigmento presente en una suspensión acuosa formada siguiendo técnicas de copulación azo convencionales y 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250HR). Se
10. adicionó una solución de 5 partes de un vehículo orgánico en 15 partes de la amina apropiada y se agitó la mezcla durante 1 hora a 85°C. Luego se ajustó el pH a ~ 1 y los gránulos se recuperaron por filtración, se lavaron y secaron. Todos los productos pudieron dispersarse en barniz litográfico. La Tabla que sigue muestra el vehículo
15. y amina utilizados.



EJEMPLO	PIGMENTO	VEHICULO	AMINA
5. 61	CI Pigment Yellow 13	Aceite de ricino endurecido	Anilina
62	"	"	NN'-dimetil-bencilamina
63	"	"	Di-isobutilamina
64	"	"	n-octilamina
65	"	"	Primene SLR*
66	"	"	2-etil-hexilamina
10. 67	"	Diciclohexil-ftalato	"
68	CI Pigment Yellow 14	Hercules ASO	"
69	CI Pigment Yellow 12	Diciclohexil-ftalato	"

15. * Amina primaria ramificada de C₁₂ de Rohm and Haas.

EJEMPLO 70.

Se calentó a pH 8 entre 15°C y 85°C
 20 partes de CI Pigment Yellow 13 como una suspensión acuosa, preparada según el ejemplo 35, 0,2 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250HR) y 5 partes de diciclohexilftalato y se adicionaron luego 15 partes de 2-etil-hexilamina. Se mantuvo la mezcla a 85°C durante 1 hora, luego se ajustó a pH 1,5 con ácido clor-

hídrico 10N y se cubrieron los gránulos mediante filtración, se lavaron y se secaron a 55°C. El producto pudo dispersarse en un barniz litográfico.

EJEMPLO 71.

5. Se dispersaron 10 partes de Solvent Yellow 48 en 200 partes de agua y 0,1 parte de resinato potásico y 0,1 partes de hidroxietil-celulosa (Nalrosol 250HR). Se ajustó la mezcla a pH7 y se adicionaron 5 partes de N,N'-dietilanilina. Se calentó la mezcla hasta 80°C y se mantuvo durante 30 minutos, antes de ajustar el pH a 1 con ácido clorhídrico 10N. Los gránulos resultantes se recuperaron por filtración, se lavaron y secaron a 30°C.

EJEMPLO 72.

15. Se calentó a 95°C, a pH 10, una suspensión acuosa de 20 partes de CI Pigment Red 57: composición de resina (relación de 16:4 partes mediante formación de la sal metálica de pigmento en presencia de resina Stabybelite de Hercules Powder Co.) 0,5 partes de hidroxietil-celulosa
20. (Natrosol 250HR) y 3,3 partes de abietil-amina, adicionada como su sal de acetato acuosoluble. Luego se adicionaron

10 partes de N,N'-dietilanilina, se ajustó el pH a 7 y se prosiguió la agitación durante 2 horas a 95°C. Luego se ajustó el pH a 3,2 con la adición de ácido acético glacial⁺. Se aislaron los gránulos, se lavaron y se secaron a 90°. El producto puede dispersarse en barniz de tinta litográfica.

5.
10.
⁺Ajuste a pH 1 con ácido clorhídrico concentrado debe evitarse ya que da por resultado un producto de escaso rendimiento, presumiblemente debido a la descomposición de la sal metálica a este pH.

EJEMPLO 73.

Se dispersaron 100 partes de C.I. Pigment Green 7, en forma de una torta prensada al 35% en peso; en 2000 partes de agua utilizando una cabeza mezcladora/emulsificadora modificada, tal como se ha descrito en el texto. Al cabo de 20 minutos de mezcla se adicionó una solución de 30 partes de resina Staybelite en forma de su sal amónica y se prosiguió la mezcla durante 60 minutos mas. Luego se adicionaron 0,4 partes de hidroxietil-celulosa (Natrosol 250 HR) y 20 partes de tristearato de sorbitan y se elevó la temperatura a 85°C.

Prosiguiendo la mezcla se adicionaron 30 partes de N,N'-dietilanilina, dispersado en 100 partes

- de agua y 0,5 partes de resinato potásico disuelto. Se prosiguió la agitación en mezcladora/emulsificadora modificada durante 1 minuto, se ajustó el pH a 6 y se prosiguió la agitación durante 5 minutos mas antes de ajustar el pH a 1 con la adición de ácido clorhídrico 5N. Los gránulos se separaron por filtración sobre un tamiz de 200 mallas BS, se lavaron para separar el ácido y las sales y se secaron a 45°C. Los gránulos resultantes, todos de < 0,5 mm de diámetro pueden dispersarse facilmente en un compuesto de CPV plastificado.
- 5.
- 10.

La adición de 1% en peso de Aerosil R 972 (de Degussa) a los gránulos anteriores dá un producto de propiedades de flujo libre mejoradas, especialmente después del almacenamiento.

15. EJEMPLO 74.

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 73 a excepción de que la solución de resina Staybelite se sustituyó por una solución de 30 partes de Ennesin A 100 (de Leon Frankel) como su sal potásica. Se obtuvo un producto de propiedades similares.
- 20.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Un procedimiento para producir una composición pigmentaria o colorante en forma de gránulos fácilmente dispersables y exentos de polvo, caracterizado porque esencialmente comprende tratar, mediante agitación, una dispersión acuosa de un pigmento con un compuesto amínico que es líquido a temperaturas inferiores a 100°C, insoluble en agua a valores de pH por encima de 7, y soluble en agua a valores de pH por debajo de 7, siendo el valor pH durante el tratamiento superior a 7, mantener la temperatura por encima del punto de fusión del compuesto amínico y reducir después el pH por debajo de 7 para volver soluble en agua el compuesto amínico y recuperar los gránulos resultantes.
10. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina es anilina o una mono- o di-alquil-anilina en donde cada grupo alquílico tiene de 1 a 8 átomos de carbono.
15. 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina es una alquil o cicloalquil-amina lineal de C₆-C₁₂.
20. 4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de amina está comprendida entre 0 y 2 partes en peso por parte de pigmento.
25. 5. Un procedimiento, de conformidad con la rei-

vindicación 1, caracterizado porque la cantidad de amina está comprendida entre 0,3 y 0,6 partes en peso por parte de pigmento.

5. 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo en presencia de un vehículo orgánico que tiene un punto de fusión superior a 40°C y que es soluble en, o por lo menos se ablanda con, la amina y es insoluble o puede volverse insoluble en agua con la gama del pH utilizado en el procedimiento.
10. 7. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el vehículo es un éster de ácido carboxílico, una amida de ácido carboxílico, un éster de fosfato, una resina, un polímero vinílico, un polímero estirénico, una poliolefina, un alcohol graso, una amina grasa que no proporciona sales solubles, en agua, una oxazolina grasa, un ácido carboxílico insoluble en agua o un derivado de resina.
15. 8. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque la cantidad de vehículo está comprendida entre 0,05 y 2 partes en peso por parte de pigmento.
20. 9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de vehículo está comprendida entre 0,1 y 0,7 partes en peso por parte de pigmento.
25. 10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento se lle-

va a cabo en presencia de un coloide protector.

5. 11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque se forma previamente una composición del coloide protector con una suspensión de pigmento acuosa o una dispersión acuosa de la amina antes de verificar el tratamiento del pigmento o colorante y la amina.

10. 12. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 10, caracterizado porque el coloide protector es un derivado de celulosa.

13. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 10, caracterizado porque la cantidad de coloide protector es de hasta el 15% en peso con respecto al pigmento o colorante.

15. 14. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 13, caracterizado porque la cantidad de coloide protector es inferior al 5% en peso del pigmento.

20. 15. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en la que el vehículo se disuelve en la amina.

25. 16. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque durante el tratamiento se agita la composición por lo menos hasta que el pigmento ha migrado de la fase acuosa a la fase orgánica.

17. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la agitación es tal que producirá gránulos de un tamaño comprendido entre 0,1

y 5 mm de diámetro.

5. 18. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la agitación es tal que producirá gránulos de un tamaño comprendido entre 0,5 y 2 mm de diámetro.

19. Un procedimiento para producir una composición pigmentaria o colorante en forma de gránulos fácilmente dispersables y exentos de polvo.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 51 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Marzo de 1978

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado por JOSE F. NIETO