

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(Case E.2510)

PATENTE DE INVENCION

ES (19) (11) (23) (10) A 1
UMERO 4 3 8 0
FECHA DE CONSTITUCION 30 OCT. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 FEB. 1979

(30) PRIORIDADES (31) N.º DE INVENTO 20174 A/77	(32) FECHA 31 Octubre 1977	(33) PAIS Italia
---	-------------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICACION	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
---------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BASES COLORANTES DE LAS SERIES NIGROSINA E INDULINA"

(71) SOLICITANTE (S):
AZTENDE COLORI NACIONALI AFFINI ACNA S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia) 1/2 Largo Guido Donegani

(72) INVENTOR (ES):
Mario CAPACCIONI, Laurentino GENTILE y Aldo RUSCONI .

(73) TITULAR (ES):
AZTENDE COLORI NACIONALI AFFINI ACNA S.p.A.

(74) REPRESENTANTE
D. JATME ISERN-CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método para la preparación de bases colorantes de la serie nigrosina e indulina y en particular a bases colorantes de la serie nigrosina e indulina que tienen características aplicativas mejoradas como consecuencia de un tratamiento de dichas bases con anhídrido ftálico.

Las nigrosinas e indulinas son colorantes azúnicos que tienen tonos azul, violeta y negro; tienen una considerable importancia técnica debido al bajo costo y a la variedad de aplicaciones, que son las típicas de los colorantes al disolvente: pueden utilizarse en la coloración de ceras, lacas, cremas de calzado, tintas de imprimir, cintas para máquinas de escribir, materiales plásticos.

Las indulinas son los productos obtenidos de la reacción de anilina y clorhidrato de anilina con 4-aminoazobenceno; las nigrosinas son los productos obtenidos de la reacción de anilina con nitrobenzoceno en presencia de cloruro ferroso y ácido clorhídrico.

Tanto la nigrosina como la indulina son mezclas complejas de colorantes: la composición de estas mezclas depende de las condiciones de reacción (fusión) utilizadas en su preparación, en particular de la duración y temperatura de la reacción: contra mayor es la temperatura mas residuos de anilina entran en la molécula y mas azul se vuelve el producto. En "ullmanns Encyklopedie der Technischen Chemie" 3ª edición (1960), vol. 12; págs. 733-4, se relacionan 7 componentes presentes en la fusión de indulina.

Las bases de indulina y nigrosina no son,

por consiguiente, compuestos unitarios (como se desprende
facilmente a partir de una cromatografía de capa delgada),
como resultado de su síntesis no solo contienen componentes
altamente fenilados tal como, por ejemplo, anilido N-fenil-
fenosafranina (Nigrosina Base G), anilido N,N'-difenilfeno-
5 safranina (indulina 3B) y di-anilido-N,N'-difenilfeno-
safranina (Indulina 6B), sino también impurezas como: productos
coloreados indeseables con un grado de condensación inferior
y un peso molecular inferior (muchos de ellos contienen gru-
pos amínicos libres), productos de oxidación, aminas aromá-
10 ticas.

Esta deshomogeneidad de la composición
representa un notable inconveniente para las aplicaciones
antes citadas de las indulinas y nigrosinas.

El presente invento permite obtener com-
15 posiciones a base de nigrosinas e indulinas, útiles en to-
das las aplicaciones típicas de estos colorantes, y en
particular en la coloración de plásticos y en la prepara-
ción de tintas, o sea en aquellas aplicaciones que requie-
ren que el colorante utilizado sea facilmente dispersable y
20 capaz de proporcionar productos acabados que se caracteri-
cen por una elevada fluidez.

Además, las composiciones preparadas
de conformidad con el presente invento se utilizan prove-
chosamente en las aplicaciones en donde las nigrosinas e
25 indulinas se utilizan como bases libres, por ejemplo en
el método de impresión de papel "moisture set printing":
las impresiones obtenidas utilizando las formulaciones
de este invento poseen una menor sublimabilidad y un
menor olor durante el proceso de impresión y en el al-
30 macenamiento.

Para las aplicaciones en tintas es acon

sejable adicionar - durante la preparación de la formulación - cierta cantidad de aceite mineral, que imparte a la tinta propiedades reológicas mejoradas.

5 Los formulados del presente invento se preparan tratando las nigrosinas y las indulinas con anhídrido ftálico, en condiciones secas, en una gama de temperatura comprendida entre 135 y 150°C y durante un tiempo variable entre 2 y 4 horas.

10 De conformidad con otra característica de este invento las formulaciones pueden prepararse sometiendo a tratamiento con anhídrido ftálico, bajo las condiciones antes citadas, directamente los productos tal cual de la síntesis de la indulina y nigrosina respectivamente, sin necesidad alguna de aislamiento y purificación.

15 Este tratamiento "in loco" proporciona formulaciones dotadas de las características aplicativas antes citadas, y ofrece también la ventaja - y ello constituye otra característica del presente invento - de eliminar post-tratamientos de purificación, ya que éstos dejan de ser necesarios.

20 La cantidad de anhídrido ftálico que ha de utilizarse para la obtención de las formulaciones de este invento está comprendida entre 15 y 30% en peso referido a la base azúca.

25 Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar el presente invento sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1.

30 1ª etapa: preparación de aminoazobenceno y fusión indulina

Esta primera etapa, preparación de la base de indulina, se llevó a cabo según las modalidades operativas descritas en la publicación BIOS 1433, págs. 82, 93 y 104, a partir de las alimentaciones siguientes:

- 5 1.000 kg de anilina pura
1.000 kg de anilina recuperada
112 kg de ácido clorhídrico al 100% como solución 20 Bé
140 kg de nitrito sódico

10 A la masa aminoazobencénica resultante se adicionaron:

- 81 kg de ácido clorhídrico al 100% como solución 20 Bé
190 kg de una solución de cloruro ferroso al 100%,

Se calentó el conjunto a 150°C y se inició el vertido de 435 kg de nitrobenceno.

15 La temperatura se mantuvo a 170°C durante 3 horas.

Se alcalinizó y se destiló la anilina.

2ª etapa : secado y tratamiento con anhídrido ftálico

20 En un Venuleth de hierro se descargaron muy rápidamente la masa y las aguas madres.

Se introdujo agua fría por dos razones:

- 1) para solificar completamente la masa indulínica semifundida,
2) para lavar dicha masa, primero desplazando las aguas
25 madres y luego separando las sales inorgánicas.

Luego se desaguaron las aguas madres.

Se secó bajo vacío, obteniéndose así una masa seca semifundida.

En el Venuleth se adicionaron:

30 375 kg de anhídrido ftálico.

Se llevó a cabo un calentamiento median

te camisa de vapor.

Al cabo de 2 horas la masa resultó bien fundida e hilante, la temperatura osciló entre 145 y 148°C.

5 Se mantuvo bajo agitación durante 3 horas mas, después de lo cual se enfrió mediante circulación de agua en camisa.

El producto solidificó y se trituró con las barras del Venuleth.

10 El producto seco se descargó en los contenedores y luego se molturó.

Se obtuvieron 1.540 kg de base indulfínica.

EJEMPLO 2

1ª etapa: preparación de aminoazobenceno y fusión de indulina

15 Se operó como en el ejemplo 1, a partir de las cantidades siguientes:

2.000 kg de anilina (tanto pura como recuperada) 160 kg de ácido clorhídrico al 100% como solución 20 Bé 200 kg de nitrito sódico.

20 A la masa de aminoazobenceno se adicionó: 115 kg de ácido clorhídrico al 100% como solución 20 Bé 75 kg de una solución de cloruro ferroso al 100%.

Se vertieron a 135°C y durante 30-40 minutos 195 kg de nitrobenzeno.

25 El conjunto se mantuvo a 170°C durante 3 horas.

Se alcalinizó y se destiló la anilina.

2ª etapa: secado y tratamiento con anhídrido ftálico

30 La descarga en el Venuleth se efectuó de conformidad con el ejemplo 1 y el secado se llevó a cabo por medio de vapor a 4 atm. circulando en camisa.

Se adicionó en el Venuleth 230 kg de anhídrido ftálico en hojuelas.

Al cabo de 2 horas la masa apareció bien fundida e hilante.

5 La temperatura fue de 145-148°C.

Se agitó durante 3 horas mas.

Luego se enfrió haciendo circular aire en la camisa del Venuleth.

El producto solidificó y se trituró.

10 El producto seco se descargó en los contenedores y se molturó.

Se obtuvieron 1,200 kg de indulina base.

EJEMPLO 3.

15 Se operó como en el ejemplo 2 hasta el tratamiento con anhídrido ftálico incluido.

Se adicionó (después de molturación) a una muestra del producto triturado (123 g) aceite mineral FL (10 g) para mejorar las características reológicas de las tintas.

EJEMPLO 4.

25 Se dispersó una formulación preparada como en el ejemplo 1 en la resina a una concentración del 1% sobre el peso de la resina por medio de una mezcladora, a una temperatura de 110°C, durante 4 minutos.

La lámina así obtenida se redujo a polvo, y luego se estampó en prensa con un molde y contra molde a una temperatura de 155-160°C, durante un periodo de tiempo de 60 segundos para cada mm de espesor.

30 Se obtuvo un artículo manufacturado de color negro brillante con excelentes características

30 10-1970

generales.

EJEMPLO 5

5 Se salificó una formulación preparada como en el ejemplo 3 a 120°C con oleina en una relación ponderal de 1:4.

El oleato obtenido se adicionó a la dispersión de negro de humo, preparada siguiendo métodos y formulaciones convencionales, en una cantidad del 5%.

10 Se obtuvo una tinta de impresión que, aplicada sobre papel de periódico, proporcionó un negro intenso de matiz neutro.

Las características reológicas de la tinta, en comparación con las obtenidas utilizando una indulina convencional, fueron las siguientes:

15		η	(cp)	τ_0	(dina cm ⁻²)
			0-0		
	Indulina convencional	25		28	
	Indulina tratada con anhídrido ftálico	28		16	

20 Las viscosidades se determinaron sobre Rheomat 30 a 20°C.

La característica de flujo mejorada se evidenció mediante el límite de fluidez inferior (τ_0)

25 Las pruebas reológicas evidencian también una menor tixotropía de la indulina tratada con anhídrido ftálico, de lo que resulta una mejor fluidez con la aplicación.

= . =

REIVINDICACIONES

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

5. 1.- Un procedimiento para la preparación de bases colorantes de las series nigrosina e indulina, con características aplicativas mejoradas, caracterizado porque el colorante azínico, esencialmente constituido por bases de nigrosina e indulina, se trata con anhídrido ftálico, conduciéndose el tratamiento preferentemente en seco, e "in situ" sobre el colorante azínico tal como proviene de la síntesis, a una temperatura comprendida entre 135° y 150°C, y durante un periodo de tiempo preferentemente comprendido entre 2 y 4 horas.

10. 2.- Un procedimiento para la preparación de bases colorantes de las series nigrosina e indulina.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 9 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Octubre de 1.978

p.a.

JAIME ISERN
p. p.

firmado: JOSE F. NIETO

mc.