



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 617**

51 Int. Cl.:

C09B 41/00 (2006.01)

C09B 67/18 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09B 67/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06818571 .9**

96 Fecha de presentación : **16.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1966323**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **Preparación de pigmento azoico.**

30 Prioridad: **21.12.2005 DE 10 2005 061 066**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.11.2009

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Brünigstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Gerold, Jürgen**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

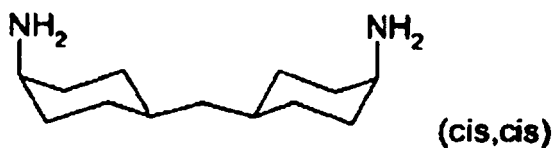
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación de pigmento azoico.

El presente invento está situado en el sector de los pigmentos azoicos preparados con aminas, que encuentran utilización en particular en tintas de impresión, tal como p.ej. en la impresión en huecograbado de ilustraciones.

A partir del documento de solicitud de patente europea EP 0.057.880 A1 es conocido que se obtienen unas preparaciones de pigmentos azoicos con una alta fuerza colorante, bien capaces de fluir y bien dispersables, cuando se añaden una amina primaria alifática de cadena larga y una diamina de la fórmula $H_2N-A-NH_2$, en la que A es un radical hidrocarbilo alifático con 6 a 30 átomos de C, durante o después de la copulación. Como un ejemplo de diaminas de la fórmula $H_2N-A-NH_2$ se conoce el 4,4'-diamino-diciclohexil-metano. Este compuesto es obtenible comercialmente y se presenta usualmente en forma de una mezcla de tres estereoisómeros, el isómero cis, cis, el isómero cis, trans y el isómero trans, trans, habiéndose encontrado que la proporción de trans, trans está situada por debajo de 20%:



A partir del documento de solicitud de patente alemana DE 43 34 790 A1 y del documento de patente de los EE.UU. US 3.347.917 se conocen unos procedimientos en los cuales se puede obtener el 4,4'-diamino-diciclohexil-metano con un alto contenido del isómero trans, trans. Un método conocido consiste p.ej. en hacer reaccionar una mezcla de isómeros del 4,4'-diamino-diciclohexil-metano primeramente, en el seno de tolueno, con dos equivalentes de benzaldehído, para dar el correspondiente 4,4'-di-(bencilidenamino)-diciclohexil-metano. Toda la mezcla de isómeros es isomerizada a continuación mediante catálisis con bases en el seno de dimetoxietano como disolvente, para dar la trans, trans-diamina, que es la más estable termodinámicamente. La hidrólisis de la base de Schiff proporciona el trans, trans-4,4'-diamino-diciclohexil-metano puro en cuanto a los isómeros.

El 4,4'-diamino-diciclohexil-metano con una alta proporción de trans, trans es de importancia para la producción a gran escala técnica de elastómeros de poliuretano con mejoradas propiedades materiales, tales como estabilidad térmica y resistencia a los disolventes (documento DE 43 34 790 A1).

El documento EP-A-567.918 describe unas preparaciones de pigmentos azoicos, las cuales, junto con otros aditivos, contienen también el bis-4-amino-ciclohexil-metano; ellas proporcionan, al ser incorporadas en tintas para la impresión en huecograbado de ilustraciones, unas impresiones brillantes, de intensos colores.

El presente invento tuvo como fundamento la misión de poner a disposición unas preparaciones de pigmentos azoicos, en particular para su empleo en tintas para la impresión en huecograbado, que se distinguen por una mejorada densidad óptica, un brillo más alto y la ausencia de traspasamiento en la impresión en huecograbado de ilustraciones.

Se encontró que una preparación de pigmento azoico con un cierto contenido de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, que se distingue por una proporción aumentada del isómero trans, trans, resuelve sorprendentemente el problema planteado por la precedente misión.

Es objeto del presente invento, por lo tanto una preparación de pigmento azoico, que está caracterizada por un cierto contenido de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, siendo la proporción del isómero trans, trans por lo menos de 25%, referida a la cantidad total de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano.

ES 2 329 617 T3

La producción de un isómero trans, trans puro es técnicamente costosa. Ciertamente, es posible el empleo de un isómero trans, trans puro, pero no es necesario en absoluto para las finalidades del presente invento. Por motivos económicos y técnicos, es suficiente limitar la proporción del isómero trans, trans a un 25 hasta 75%, en particular a un 35 hasta 60%, referida a la cantidad total de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano.

Se encontró que, independientemente de la cantidad total del 4,4'-diamino-diciclohexil-metano empleado, la proporción de los isómeros cis, cis y cis, trans en la mezcla de isómeros no debería ser en total más alta que un 75%. Posiblemente, un trastorno del retículo cristalino del pigmento azoico por medio de estereoisómeros no planos es responsable de un empeoramiento de las propiedades colorísticas.

La cantidad empleada de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, es decir por regla general una mezcla de estereoisómeros que tiene una proporción de trans, trans conforme al invento, es convenientemente de 2 a 30% en peso, de manera preferida de 5 a 20% en peso, referida al peso del pigmento azoico.

Como pigmentos azoicos entran en consideración todos los productos que se utilizan en tintas de impresión, de manera preferida pigmentos amarillos de diarilo, en particular de la serie de las acetoacetil-aril-amidas. Son especialmente preferidos los C.I. Pigment Yellow (amarillo de pigmento) 12, 13, 14, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 90, 106, 113, 114, 121, 124, 126, 127, 136, 152, 170, 171, 172, 174, 176 y 188, así como el C.I. Pigment Red (rojo de pigmento) 53:1. Es muy especialmente preferido el C.I. Pigment Yellow 12.

Las preparaciones de pigmentos azoicos conformes al invento contienen de manera preferida, además, aminas primarias alifáticas de cadena larga con 6 a 30 átomos de C, tales como por ejemplo amina grasa de coco, oleíl-amina, estearil-amina, amina grasa de sebo, alquil-alquilen-diaminas tal como p.ej. (grasa de sebo)-propilen-diamina, o (grasa de sebo)-dipropilen-triamina. El contenido de las aminas primarias alifáticas de cadena larga con 6 a 30 átomos de C es de manera preferida de 1 a 30% en peso, en particular de 5 a 20% en peso, referido al peso total de la preparación de pigmento azoico. En vez de las aminas mencionadas se pueden emplear también sus sales, p.ej. los acetatos.

La relación cuantitativa de la amina alifática primaria de cadena larga al 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, puede fluctuar dentro de ciertos límites, y se ajusta a las pretendidas propiedades del respectivo pigmento. Las relaciones más favorables son fáciles de determinar mediante sencillos ensayos previos.

Además, puede ser ventajoso añadir de 1 a 25% en peso, en particular de 2 a 20% en peso, referido al peso total de la preparación de pigmento azoico, de un aditivo tomado del conjunto de los (alcohol graso)-poliglicol-éteres, los alquil-fenol-poliglicol-éteres, las sales cuaternarias de amonio de aminas grasas y los N-óxidos de aminas grasas, o de una combinación de las mismas. Ejemplos de ello son cloruro de estearil-trimetil-amonio, cloruro de cetil-trimetil-amonio, cloruro de (alquil de coco)-trimetil-amonio, cloruro de (alquil de coco)-dimetil-bencil-amonio, cloruro de dodecil-bencil-dimetil-amonio, cloruro de di-(alquil de coco)-dimetil-amonio, cloruro de diestearil-dimetil-amonio, cloruro de di(alquil de grasa de sebo)-dimetil-amonio y óxido de (alquil de coco)-dimetil-amina.

Las preparaciones de pigmentos conformes al invento pueden contener, junto a los componentes mencionados, todavía otros agentes auxiliares u otras sustancias aditivas auxiliares usuales, tales como por ejemplo agentes tensioactivos, agentes dispersivos no pigmentarios y pigmentarios, materiales de carga, agentes de ajuste, resinas, ceras, agentes antiespumantes, agentes contra el polvillo, agentes extendedores, agentes antiestáticos, agentes colorantes para el matizado, agentes de conservación, agentes para el retraso de la desecación, aditivos para la regulación de la reología, agentes humectantes, antioxidantes, agentes absorbentes de los rayos UV (ultravioletas) y fotoestabilizadores, biocidas o una combinación de los mismos, preferiblemente en una proporción de 0,1 a 25% en peso, en particular de 0,5 a 15% en peso, referida al peso total de la formulación de pigmento.

Es objeto del invento también un procedimiento para la producción de una preparación de pigmento azoico, que está caracterizada porque el 4,4'-diamino-diciclohexil-metano con una proporción de trans, trans de por lo menos 25% se añade antes de, durante o después de la copulación azoica, pero todavía antes del aislamiento del pigmento azoico. Por ejemplo, éste se emplea como agente auxiliar de precipitación al realizar la precipitación de los componentes de copulación, se añade después de la copulación al caldo de copulación o tan sólo entonces se prepara con él la torta de prensa. Además, éste se puede añadir en el caso de un subsiguiente proceso de acabado (en inglés finish). Las aminas primarias alifáticas de cadena larga así como los aditivos, que precedentemente se han mencionado, se pueden añadir en común con el 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, o por separado de éste.

El tratamiento ulterior de la suspensión de pigmento se efectúa de acuerdo con métodos usuales, tales como los de filtración, lavado, desecación y molienda. Se obtiene una preparación de pigmento azoico bien dispersable, la cual proporciona unas tintas de impresión con una alta fuerza colorante, bien capaces de fluir, en particular unas tintas para la impresión en huecogrado sobre la base de tolueno, con las cuales se obtienen unas impresiones brillantes y que no traspasan.

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con el invento se pueden emplear para la pigmentación de materiales orgánicos de alto peso molecular, de procedencia natural o sintética, por ejemplo de materiales sintéticos, resinas, barnices, agentes colorantes para pinturas, tóneres y reveladores electrofotográficos, materiales de electretos, filtros cromáticos, así como de tintas para escribir y dibujar, tintas de impresión y simientes. Sin embargo, es especialmente preferida su utilización para la producción de tintas de impresión, en particular tintas de impresión en huecogrado sobre la base de tolueno.

Es objeto del invento también una tinta de impresión, en particular una tinta de impresión en huecograbado, que contiene la preparación de pigmento azoico conforme al invento.

Ejemplos

Producción de trans, trans-4,4'-diamino-diciclohexil-metano enriquecido

De acuerdo con los Ejemplos 1 a 3 del documento DE 43 34 790 A1 se produjo una cantidad suficiente de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano con una proporción de trans, trans de aproximadamente 75% (determinada mediante una espectroscopia de RMN-¹H = resonancia magnética nuclear de protones de hidrógeno), que proporcionó por medio de su adición a un 4,4'-diamino-diciclohexil-metano obtenible comercialmente (por debajo de 20% del isómero trans, trans) un producto con 40% del isómero trans, trans o respectivamente 25% del isómero trans, trans, que se empleó en los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

P.Y. 12

38 g de 3,3'-dicloro-bencidina (DCB) se introducen agitando en 245 g de una mezcla de hielo y agua y 106 g de un ácido clorhídrico al 31% para dar una suspensión homogénea y se bis-diazotan a 0-15°C mediante una adición continua de 57 g de una solución al 38% de nitrito de sodio. Al final de la diazotación, el nitrito en exceso se destruye por medio de una adición de aproximadamente 0,5 g de ácido amidosulfónico.

53,2 g de la anilida de ácido acetoacético se incorporan en 684 g de agua y 57,5 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio. Después de una cuidadosa agitación, se obtiene una solución transparente, que es enfriada a 0 - 5°C. Se añaden 2 g de acetato de oleil-amina y el componente de copulación se precipita a continuación por medio de una adición de 25,4 g de ácido acético al 80%.

La reacción de copulación se realiza añadiendo dosificadamente por debajo de la superficie la solución de DCB y tetrazol en el transcurso de 60 min al componente de copulación precipitado, con una velocidad continua. Después de la terminación de la reacción, se aumenta la temperatura hasta 40°C y se añaden a esto 2,5 g de cloruro de dodecil-bencil-dimetil-amonio, 10 g de (alquil de grasa de sebo)-propilen-diamina así como 4,8 g de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano con un contenido de 40% de trans, trans. La mezcla de reacción se calienta a 90-100°C y la temperatura se mantiene durante 30 min. Por medio de una adición de aproximadamente 49,5 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio, se alcaliniza, y se mantiene la temperatura durante 2 h adicionales a 90-100°C. A continuación, el producto se filtra, se lava, se seca y se muele.

La preparación de pigmento, producida según el Ejemplo 1, dispone de una buena dispersabilidad y se distingue por el hecho de que, a partir de ella, se pueden producir unas tintas para la impresión en huecograbado sobre la base de tolueno, que proporcionan unas impresiones muy brillantes y que no traspasan, con una alta densidad óptica.

Ejemplo 2

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que se emplea un 4,4'-diamino-diciclohexil-metano con un contenido de trans, trans de 25%.

Una preparación de pigmento, producida según el Ejemplo 2, proporciona, en comparación con el Ejemplo 1, una tinta para la impresión en huecograbado con una viscosidad ligeramente aumentada y unas impresiones con un buen brillo y unas densidades ópticas comparables.

Ejemplo comparativo

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que se emplea un 4,4'-diamino-diciclohexil-metano con un contenido de trans, trans de aproximadamente 20%.

Una preparación de pigmento, producida de acuerdo con el Ejemplo comparativo, proporciona, en comparación con el Ejemplo 1, una tinta de impresión en huecograbado con una viscosidad manifiestamente aumentada y unas impresiones producidas a partir de ésta, con menor brillo, una menor intensidad de color y unas densidades ópticas manifiestamente más bajas.

Ejemplo 3

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que se emplean 7,4 g de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano. Una preparación de pigmento, producida de acuerdo con el Ejemplo 3, proporciona, en comparación con el Ejemplo 1, una tinta de impresión en huecograbado con un tono de color más rojo; las impresiones producidas a partir de ésta se distinguen por un brillo mejorado y unas más altas densidades ópticas, sobre todo en el caso de grandes profundidades de celdillas.

ES 2 329 617 T3

Ejemplo 4

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que se añade 4,4'-diamino-diciclohexil-metano antes de la etapa de copulación. Se obtiene un producto con unas propiedades comparables.

Ejemplo 5

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que se añade 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, después la filtración, a la torta de prensa. La torta de prensa es a continuación homogeneizada, secada y molida. Se obtiene un producto con unas propiedades comparables.

Ejemplo 6

P.Y. 126

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que 6 g de la anilida de ácido acetoacético que se emplea, se reemplazan por 7 g de la p-anisida de ácido acetoacético. Se obtiene un producto de color rojizo.

Ejemplo 7

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que 2,8 g de la anilida de ácido acetoacético se reemplazan por 4,7 g de la sal de potasio del ácido p-acetoacetilamino-benceno-sulfónico.

Se obtiene una preparación de pigmento que, en comparación con el Ejemplo 1, proporciona una tinta para la impresión en huecograbado de color más verdoso; las impresiones producidas a partir de ella se distinguen por una transparencia aumentada.

Ejemplo 8

P.Y. 114

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que 6 g de la anilida de ácido acetoacético que se emplea, se reemplazan por 6,5 g de la p-toluidida de ácido acetoacético. Se obtiene un producto de color rojizo; una tinta para la impresión en huecograbado sobre la base de tolueno, producida a partir de ella, proporciona unas impresiones con una densidad óptica mejorada.

Ejemplo 9

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 1, con la diferencia de que la (grasa de sebo)-propilen-diamina utilizada se reemplaza por (grasa de sebo)-dipropilen-triamina. Se obtiene una preparación de pigmento de color más verdoso con unas propiedades comparativamente buenas como las del Ejemplo 1.

Ejemplo 10

Se produce una preparación de pigmento azoico de acuerdo con el Ejemplo 9, con la diferencia de que la (grasa de sebo)-dipropilen-triamina se añade antes de la etapa de copulación. Se obtiene una preparación de pigmento con unas propiedades comparativamente buenas.

Ejemplo 11

Mezcla de P.O.13 + P.Y.12

5,3 g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (PMP) se suspenden en 100 g de agua y 2,8 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio, y se agita durante tanto tiempo hasta que se obtenga una solución transparente. La PMP es precipitada después de esto mediante una lenta adición de 2,8 g de ácido acético al 80%. En un recipiente dispuesto por separado se mezclan agitando 47,9 g de la anilida de ácido acetoacético en 616 g de agua y 51,8 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio, para dar una solución transparente.

Se enfría a 0-5°C, se añaden a esto 2 g de acetato de oleíl-amina y la anilida de ácido acetoacético es precipitada mediando una adición de 25,4 g de ácido acético al 80%.

La reacción de copulación se lleva a cabo añadiendo tanta cantidad de una solución de DCB y tetrazol preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, hasta que se pueda comprobar un ligero exceso de compuesto diazoico. En una segunda etapa de copulación se añade a la mezcla de reacción la anilida de ácido acetoacético precipitada, y la reacción de copulación se lleva a término con ayuda de la restante solución de DCB y tetrazol. El tratamiento ulterior del pigmento

ES 2 329 617 T3

se efectúa de acuerdo con los datos del Ejemplo 1. En comparación con el Ejemplo 1 se obtiene una preparación de pigmento de color más rojizo; una tinta de impresión producida a partir de ésta es de más baja viscosidad y de más intenso color en la impresión.

5 Ejemplo 12

En 716 g de agua y 54,6 g de una solución al 50% de hidróxido de sodio se suspenden 5,3 g de PMP así como 47,9 g de la anilida de ácido acetoacético y se mezclan agitando para dar una solución transparente. Se enfría a 0-5°C, se añaden 2 g de acetato de oleíl-amina y los componentes de copulación se precipitan mediante una adición de 28,2 g de ácido acético al 80%. La reacción de copulación se lleva a cabo mediante una adición de una solución de DCB y tetrazol, preparada según el Ejemplo 1, en el transcurso de 90 min. La preparación ulterior del pigmento se efectúa de acuerdo con los datos del Ejemplo 1.

En comparación con el Ejemplo 1 se obtiene una preparación de pigmento de color más rojizo; una tinta de impresión producida a partir de ésta es de más viscosidad y más intenso color en la impresión.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Preparación de pigmento azoico, **caracterizada** por un cierto contenido de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, siendo la proporción del isómero trans, trans por lo menos de 25%, referida a la cantidad total de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano.

2. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la proporción del isómero trans, trans es de 25 a 75%, referida a la cantidad total de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano.

3. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque la proporción del isómero trans, trans es de 35 a 60%, referida a la cantidad total de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano.

4. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por un contenido de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano de 2 a 30% en peso, referido al peso del pigmento azoico.

5. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por un contenido de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano de 5 a 20% en peso, referido al peso del pigmento azoico.

6. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por un cierto contenido de una amina primaria alifática de cadena larga con 6 a 30 átomos de C.

7. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada** por un contenido de una amina primaria alifática de cadena larga con 6 a 30 átomos de C, de 1 a 30% en peso, referido al peso total de la preparación de pigmento azoico.

8. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque el pigmento azoico es un pigmento amarillo de diarilo.

9. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el pigmento azoico es C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 90, 106, 113, 114, 121, 124, 126, 127, 136, 152, 170, 171, 172, 174, 176, 188 o C.I. Pigment Red 53:1.

10. Preparación de pigmento azoico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque está contenido un 1 a 25% en peso, referido al peso total de la preparación de pigmento azoico, de un aditivo tomado del conjunto de los (alcohol graso)-poliglicol-éteres, los alquil-fenol-poliglicol-éteres, las sales cuaternarias de amonio de aminas grasas y los N-óxidos de aminas grasas, o de una combinación de ellos/ellas.

11. Procedimiento para la producción de una preparación de pigmento azoico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se añade el 4,4'-diamino-diciclohexil-metano con una proporción de trans, trans de por lo menos 25%, antes de, durante o después de la copulación azoica, pero todavía antes del aislamiento del pigmento azoico.

12. Utilización de una preparación de pigmento azoico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10 para la pigmentación de materiales orgánicos de alto peso molecular, de procedencia natural o sintética.

13. Utilización de acuerdo con la reivindicación 12 para la producción de tintas de impresión.

14. Tinta de impresión, que contiene una preparación de pigmento azoico de acuerdo por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10.