

179261

199261

P - 9219

Ch. 01 nº 18.835

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

30 NOV. 1951

30 NO



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1700 South Second Street, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA PASTA DE PIGMENTO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

La invención se refiere a pastas acuosas de pigmentos. Más particularmente, la invención se refiere a pastas acuosas de pigmentos que tienen propieda-



des esparcadoras.

La presente invención proporciona una pasta de pigmentos, que contiene agua, 100 partes de un pigmento pulverulento insoluble en el agua, y de 1 a 50 partes de una sal de copolymer de estireno con medio ester de ácido maleico, en el cual el grupo estérico consiste de una mezcla de grupos metílicos y grupos secundarios de butilo, siendo el grupo que forma la sal volátil a temperaturas por debajo de 100°C.

La presente invención proporciona también un método para preparar una pasta de pigmento que tenga propiedades esparcadoras que comprende añadir un pulverulento copolymer de estireno insoluble en agua y medio ester de ácido maleico, en el cual el grupo ester consiste de una mezcla de metilo y grupos secundarios de butilo a una pasta de pigmentos insolubles en agua, entremezclados enteramente el copolymer añadiendo un compuesto que forme sal, que es volátil a temperaturas por debajo de 100°C.

La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar un compuesto pigmentado óleo de revestimiento, que comprende añadiendo un copolymer de estireno pulverulento insoluble en agua y medio ester de ácido maleico, en el cual el grupo ester consiste de metilo y grupos secundarios de butilo, en una pasta acuosa de un pigmento insoluble en agua, entremezclando enteramente el copolymer con el pigmento, disolviendo el copolymer mediante la adición de un compuesto que forme sal,



1951

que es volátil a temperaturas por debajo de 100°C., añadiendo un aceite secante, y agitando continuamente y suavemente hasta que el pigmento y el copolymer son llevados a la fase de aceite, y luego después cesando de agitar para permitir que la fase de aceite se separe de la fase acuosa, y finalmente, obteniendo la fase pigmentada olea, substancialmente libre de agua por decantación.

La presente invención proporciona además un compuesto pigmentado oleo de revestimiento que comprende un aceite secante, pigmento insoluble en agua y un copolymer de estireno y un mezclado medio ester de ácido maleico, en el cual el grupo ester consiste de metilo y grupos secundarios de butilo.

Uno de los más recientes progresos en el campo del revestimiento de superficies, es el uso de un vehículo acuoso en lugar de un vehículo disolvente orgánico, para llevar el revestimiento de la superficie, resinas, pigmentos, etc. El uso de agua, en lugar de disolventes orgánicos, reduce el coste del material de revestimiento y elimina los riesgos debidos a la inflamabilidad de la mayoría de los disolventes orgánicos. También elimina los olores característicos de los disolventes orgánicos, a los que mucha gente pone reparos.

El uso de medios acuosos ha sido estorbado por la necesidad de usar coloides protectores, o agentes de dispersión en cantidad suficiente para mantener en suspensión los pigmentos, resinas, etc. durante el alma-

199261

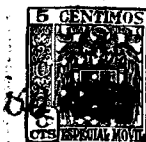


MAY 1951

cenamiento y embarque. Dado que la función de dichos ad-
tivos es la de aminorar las propiedades hidrofóbicas de
las resinas, pigmentos, etc. en grado tal que permanezcan
en suspensión en el agua, los aditivos deberán ser, por
5 lo menos parcialmente, solubles en agua. Una solubilidad
tal, hace que el revestimiento terminado sea sensible al
agua, y marcadamente empeora la eficacia de los revesti-
mientos. Además, con la mayoría de los coloides protectores
y agentes de dispersión, se requiere una vigorosa y exten-
10 sa agitación con el fin de producir una emulsión o disper-
sión relativamente estable. En realidad, la agitación ne-
cesaria es tan vigorosa, que no puede ser realizada satis-
factoriamente sin aparatos muy costosos y a menudo de di-
fícil manejo.

15 La pasta acuosa de pigmento perfeccionada
que puede ser usada para dispersar los materiales de re-
vestimiento de superficie formando película, en medios
acuosos mediante suave agitación se obtienen mezclando un
estireno-maleico ester copolymer pulverulento en una pasta
20 acuosa que contenga un pigmento insoluble en agua, y aña-
diendo después amoníaco o una amina volátil a la pasta.

Los ejemplos siguientes son dados como ilus-
tración y no limita en modo alguno el alcance de esta in-
vención. Allí donde se mencionan "partes", debe entender-
25 se partes de peso.



EJEMPLO I

Se prepara una pasta mezclando primeramente en estado seco 350 partes de litopona, 25 partes de bentonita, 150 partes de mica y 20 partes de copolymero de estireno pulverulento y medio ester de ácido maleico, conteniendo dicho medio ester como radical ester, 25 mol por ciento de grupos metílico y 75 mol por ciento de grupos secundarios de butilo, y añadiendo luego a esta mezcla seca 400 partes de agua y 6 partes hidróxido de amonio (28% amoniaco) y agitando continuada y suavemente. El producto resultante es una pasta acuosa que consiste de partículas de pigmento dispersas en una solución de la sal de amonio del copolymer.

La pasta así preparada puede ser usada como el único agente de dispersión para preparar emulsiones acuosas, o dispersión de materiales de revestimiento de superficie que forman película, tales como resinas líquidas, aceites secos, barnices, disoluciones de resinas sólidas en disolventes acuosos u orgánicos, etc., para producir pinturas al agua y pinturas en aceite-agua del tipo de emulsión. Las dispersiones o emulsiones se preparan removiendo suavemente entre sí los varios ingredientes durante un periodo relativamente corto de tiempo. Así 110 partes de barniz conteniendo, como ingrediente formador de película, una resina alquídica secante de un contenido medio de aceite, que puede ser mezclada con la pasta producida en este ejemplo agitando constante pero

199261



suavemente. Después de aproximadamente una hora de remover es producida una emulsión del tipo aceite-agua, que es adecuada para su uso inmediato como pintura. Los revestimientos así preparados tienen un terminado liso, después
5 del período normal de secado y son substancialmente impenetrables por el agua.

De manera semejante, los aceites secantes pueden ser emulsionados fácil y rápidamente con la pasta del ejemplo I para dar pinturas al agua que secan en re-
10 vestimientos lisos insensibles al agua.

EJEMPLO II

Se prepara una pasta de pigmento mezclando entre sí 250 partes de dióxido de titanio, 260 partes de agua y 20 partes de copolymer de estireno y una mezcla
15 de metil-medio ester de butil secundario de ácido maleico hasta que el copolymer y el pigmento están enteramente entremezclados. Diez partes de morfolina se remueven entonces en la pasta resultante de la disolución del copolymer en el agua. Treinta partes de agua y 120 partes de un plasti-
20 ficante, ftalato de butilo, bencilo, se remueven en la pasta hasta que se obtienen una emulsión aceite-agua. Esta emulsión es entonces mezclada con 320 partes de un 50% emulsión acuosa de poliestireno y 10 partes de aceite de pino, este último siendo un agente antiespumante. Se man-
25 tiene la agitación constante pero suave a través de la adición de la pasta de pigmento. El producto es una pintura emulsión del tipo aceite-agua. Puede ser aplicada a su-

199261



perfiles porosas y no porosas mediante rociado, inmersión, cepillado, revestimiento por rodillo y otros métodos habituales para producir un revestimiento insensible al agua que tenga un terminado semi-lustroso. Esta emulsión de pintura tiene además la ventaja que no es afectada por repetidos helados y deshelados de la pintura.

EJEMPLO III

Una pasta de pigmento se prepara mezclando entre sí 250 partes de dióxido de titanio, 260 partes de agua y 30 partes de copolymer de estireno y una mezcla de metilo-butilo secundario medio ester de ácido maleico, hasta que el copolymer y el pigmento están enteramente entremezclados. Once partes de hidróxido de amonio (28% de amoniaco) se remueven entonces en la pasta resultante de la disolución del copolymer en el agua. Diez partes de aceite de pino y 90 partes de plastificante HB-40 (un terfenilo parcialmente hidrogenado) se remueven en la pasta hasta que se obtiene una emulsión aceite-agua. A esta emulsión se añaden 120 partes de un 4% de emulsión acuosa de celulosa de metilo que tenga una viscosidad de aproximadamente 100 centi-pesa. Finalmente, 60 partes de agua y 160 partes de una emulsión acuosa de 50% sólidos de poliestireno son añadidos mientras se agita constante y suavemente. El producto es una pintura emulsión del tipo aceite-agua, que tiene una gran y excepcional estabilidad de hielo-deshielo, que puede ser usada para obtener un revestimiento insensible al agua y que tiene un terminado

199261



semi-lustroso.

EJEMPLO IV

Una pasta de pigmento es preparada mezclando entre sí 250 partes de dióxido de titanio, 260 partes
5 de agua y 30 partes de un copolymer de estireno y una mezcla de metilo-butilo secundario medio ester de ácido maleico hasta que el copolymer y el pigmento están enteramente entremezclados. A esta pasta se añaden 11 partes de hidróxido de amonio (28% de amoniaco) resultando la disolución
10 del copolymer en el agua. Entonces se remueven 10 partes de aceite de pino, 60 partes de agua y 380 partes de un 45% sólidos de emulsión acuosa de butadieno-estireno copolymer, dentro de la pasta agitando constante y suavemente hasta que se obtiene una emulsión aceite-agua, de butadieno-estireno copolymer, dentro de la pasta con agitación
15 constante y suave hasta que se obtiene una emulsión aceite-agua. La relación del butadieno al estireno del copolymer es de 45:55 sobre la base de peso. La emulsión resultante puede ser aplicada a superficies porosas y no
20 porosas mediante los métodos habituales y secantes para lograr un revestimiento entero, insensible al agua y que tenga un terminado semi-lustroso. La pintura emulsión es excepcionalmente estable a las condiciones repetidas de helado-deshelado. Además, los revestimientos preparados
25 de esta pintura emulsión son insospechadamente resistentes a los álcalis. Por ejemplo, una solución de 50% de hidróxido de sodio en agua solamente hinchará el revesti-

199261



miento seco muy ligeramente.

EJEMPLO V

Una pasta es preparada mezclando entre sí 100 partes de un vigorizador de toluidina, 200 partes de
5 agua y 30 partes de un copolymer de estireno y una mezcla de metilo-butilo secundario medio ester de ácido maleico. Después de un corto periodo de remover (aproximadamente 4 a 5 minutos) se remueven 9 partes de hidróxido de amonio (28% de amoniaco) dentro de la mezcla para disolver el copolymer.
10 A la pasta así lograda se añaden, sucesivamente, 100 partes de ftalato dioctil y 400 partes de un 50% sólidos disolución de un soluble, fusible de un metilol melamino butilado, en una mezcla de xilol-butanol. Se mantiene en agitación constante y suave hasta que ocurra la fase de inversión (de 40 a 60 minutos) para producir una emulsión del tipo agua-aceite. Esta emulsión es adecuada para ser empleada como tinta para imprimir, y es especialmente adaptada para imprimir en superficies porosas tales como papel sin
15 satinar la tinta puede ser preparada en un estado infusible e insoluble calentando durante poco tiempo a temperaturas
20 entre 100 a 200°C.

EJEMPLO VI

Se prepara una pasta mezclando entre sí 100 partes de un pigmento azul de ftalocianino, 300 partes de
25 agua y 20 partes de copolymer de estireno y una mezcla de metilo-butilo secundario medio ester de ácido maleico. A la espesa pasta así producida se añaden 5 partes de hidróxi-

199261



AGOSTO 1951

do de amonio (28% de amoniaco) para solubilizar el copoly-
mer. Una paste de naftenato de manganeso se remueve en la
pasta, seguida de una adición de 300 partes de aceite de
linaza. Después de remover suavemente durante unos 30 mi-
5 nutos, el pigmento, copolymer y secante se transforman a
la fase ólea. Después de un corto periodo sin remover,
se separan las fases ólea y acuosa, y el aceite pigmenta-
do puede obtenerse por decantación. El producto es un com-
puesto de revestimiento viscoso de base ólea que puede ser
10 mezclado con más aceite o con los disolventes de costum-
bre y más finos, tales como trementina, benceno, xileno,
esencias minerales, etc., para producir un esmalte de acei-
te de linaza. Cuando se reviste sobre una superficie lisa
el esmalte se seca formando una película resistente, impe-
15 netrable al agua. El procedimiento de este ejemplo tiene
la particular ventaja de que proporciona un esmalte pigmen-
tado al aceite, sin el molido completo, que es corriente,
de los pigmentos en el medio óleo.

EJEMPLO VII

20 Una pasta es preparada mezclando 200 par-
tes de azul ultramarino con 250 partes de agua y 20 partes
de copolymer de estireno y una mezcla de metilo-butilo se-
cundario medio ester de ácido maleico. Después de pocos
minutos de remover suavemente, se agregan 9 partes de
25 trietilamina en la mezcla para producir una pasta de pig-
mento, blanda. La pasta puede ser usada como agente emul-
sificante para producir pinturas de emulsión, simplemente

199261



removiendo la pasta con una resina de revestimiento, o mezclando la pasta con una emulsión no pigmentada, ya formada, de una resina de revestimiento.

Una variante para fabricar los agentes dispersantes de la pasta según esta invención, es añadir el copolímero a los pigmentos durante el procedimiento para la preparación del pigmento. Por ejemplo, en muchos procesos de fabricación de pigmento, se obtiene una suspensión de pigmento finamente dividido en un medio acuoso. La práctica de pigmento ordinaria, envuelve la separación del agua de la suspensión y la molienda del pigmento seco antes de utilizar el pigmento como un agente colorante. Las pastas de pigmento de acuerdo con esta invención pueden prepararse al añadir los copolímeros a la suspensión acuosa solubilizándolos luego, eliminando de esta manera las etapas del secado de la molienda, para obtener pigmentos extremada y finamente divididos de mejor color que los productos de los productos conocidos.

EJEMPLO VIII

Una pasta acuosa de dióxido de titanio, preparada del modo corriente por calcinación de pigmento en bruto, seguido por molienda en agua, es modificada por la adición de 20 partes por cien partes de dióxido de titanio, de un copolímero de estireno y una mezcla de metilo-butilo secundario medio ester de ácido maleico. Una mezcla homogénea se logra muy pronto agitando suavemente, después de lo cual se agregan 6 partes de hidróxido

199261



18 AGO. 1951

de amonio (28% de amoniaco). La pasta resultante se re-
mueve durante unos 30 minutos para proporcionar una pasta
de pigmento que tiene propiedades dispersantes. El copo-
límero que debe usarse al preparar los dispersantes de la
5 pasta de pigmento, son preparados por ácido maleico este-
rificante o anhídrido maleico con lo suficiente de una mez-
cla de metanol y butanol secundario para producir un medio
ester, seguido por la copolimerización del medio ester
con estireno. Más específicamente, un mol de ácido malei-
10 co se calienta con aproximadamente 0.5 mol de una mezcla
de metanol y butanol secundario. En dicha mezcla, el me-
tanol preferentemente constituye aproximadamente 25 mol
por ciento, y el butanol secundario el 75 mol por ciento,
sin embargo pueden utilizarse otras relaciones que varían
15 de 11 a 48 mol por ciento de metanol y 89 a 52 mol por
ciento de butanol secundario. La esterificación se efe-
ctúa suavemente sin la ayuda de un catalizador. El medio
ester así producido se copolimeriza con estireno en 80
a 100°C. en la presencia de un catalizador peróxido. La
20 relación mol de estireno al medio ester de ácido maleico
resulta substancialmente 1:1. Pueden utilizarse un lige-
ro exceso de estireno que no entra en la reacción y even-
tualmente se volatiliza del producto.

Los polímeros son sólidos, duros y diáf-
25 nos, insolubles en el agua. Siendo muy quebradizos, pueden
pulverizarse con facilidad los copolímeros consiguiendo
partículas de un tamaño muy pequeño. Para los propósitos



de esta invención la forma pulverulenta resulta especialmente deseable ya que es importante entremezclar el pigmento y copolímero lo más perfectamente posible antes de la solubilización del copolímero. Pueden utilizarse los copolímeros en cantidades que varían de uno a 50 partes por 100 partes de pigmento.

Los copolímeros se solubilizan después de una suspensión acuosa preliminar con pigmento en agua, añadiendo a la pasta, por mol de copolímero, al menos un mol de amonio o un amino que se volatiliza en temperaturas inferiores a 100°C. Pueden utilizarse un exceso de amonio o amino, pero la cantidad en exceso no afecta la solubilidad del copolímero y se evapora a continuación.

Las pastas de pigmento preparadas según esta invención son agentes de emulsificación y dispersión eficientes, según se evidencia por el hecho de que la única agitación necesaria para producir emulsiones es remover suavemente por una mezcladora corriente o una mezcladora Baker-Perkins. De esta manera se suprime el empleo de molinos de coroides, etc., que producen una agitación demasiado vigorosa que son costosos de instalar y de mantenimiento.

Otra ventaja más de las pastas de pigmento según esta invención reside en que, una vez cumplido su papel de agente de dispersión, vuelven a convertirse a un estado insoluble en agua después del secado de las composiciones de revestimiento. Las películas así obtenidas,



son impenetrables al agua. En contraste con esto, los jabones y muchos detergentes sintéticos usados como dispersantes, conservan su solubilidad en el agua en los revestimientos secos, de modo tal que los revestimientos son sensibles al agua y no deben de ser usados donde predomina la humedad.

Una ventaja inesperada de dichas pastas, es la resistencia a los álcalis de muchos revestimientos derivados de pinturas al agua fabricadas con estas pastas. Después de un revestimiento ha sido formado y secado suficientemente para eliminar el ingrediente volátil de la pasta, que forma sal, los copolímeros estireno-maleico medio-ester ya no son solubles en álcali diluido y solo se hinchan en muy pequeña proporción, en un álcali concentrado.

Aún otra ventaja de los dispersantes de la pasta pertenece particularmente a pinturas al agua preparadas de las emulsiones dispersantes y acuosas de polímeros y copolímeros de compuestos de vinilo, tales como las emulsiones de poliestirenos y butadieno-estireno copolímeros, de los ejemplos. Dichas pinturas de emulsión si se preparan con la pasta de pigmento dispersante de la presente invención, son excesivamente estables a los repetidos hielos y deshielos. La estabilidad al hielo-deshielo es de un valor muy importante para el almacenamiento y transporte de las pinturas de emulsión, durante el invierno.

199261



Las pastas de pigmento pueden ser preparadas de pigmentos inorgánicos y orgánicos, insolubles en agua, incluyendo tintes orgánicos que han sido insolubilizadas en forma de lago. Empleando el procedimiento y copolímeros de la presente invención, se forman una pasta blanca con mucha facilidad, y solamente ocurre una aglomeración mínima de las partículas del pigmento. Además el procedimiento generalmente empleado de moler los pigmentos en el vehículo de revestimiento durante extensos periodos de tiempo, es eliminado.

Como se muestra en los ejemplos, las pastas de pigmento de esta invención pueden ser usadas para dispersar una gran variedad de materiales orgánicos formando película en medio acuoso, para proporcionar pinturas al agua, las cuales después de secadas, son insensibles al agua. Las únicas restricciones que deben hacerse en cuanto al ingrediente formando película en una pintura al agua con los dispersantes de la pasta de pigmento de la presente invención, son que o deben de ser líquidos a temperaturas normales, por ejemplo, aceites secantes, o hallarse en forma fluida, ya sea disolviéndolos en solventes orgánicos tal como la resina alquídica del ejemplo I, la resina melamina del ejemplo V, o emulsionadas o dispersas en un medio acuoso tal como el polistireno y el butadieno-estireno copolímero de los ejemplos II, III y IV. Entre los ingredientes formando película que pueden ser usados, se hallan aceites secantes y semi-secantes, con



1951

sus mezclas; resinas naturales saturadas y resinas polies-
ter no saturadas; resinas de fenol aldehído; resinas de
melamina aldehído; resinas de melamina aldehído-alcohol;
resinas de urea aldehído; resinas de urea aldehído-alcohol;
5 compuestos polímeros y copolímeros de vinilideno y mezclas
adecuadas y compatibles de cualquiera de los antes mencio-
nados. Para algunas de estas resinas, es necesario añadir
un plastificador, tal como terfhenil parcialmente hidroge-
nado y el ftalato de butil bencilo de los ejemplos. Otros
10 posibles ingredientes de las composiciones de revestimien-
to, pueden ser añadidos a las pinturas de emulsión, ya
sea anteriormente o al mismo tiempo que la incorporación
de los ingredientes formando película. Entre dichos ingre-
dientes que se pueden añadir, están los desecadores, agen-
tes antiespumantes, agentes mejoradores de la viscosidad,
15 etc.

Inútil es decir, que se pueden hacer muchas
variaciones en los productos y procedimientos de esta in-
vención, sin por ello salirse del espíritu y alcance de
20 ella, como se define en las reivindicaciones siguientes.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América, el 19 de agosto de
1950, bajo el número de serie 180.511, se acoge a los bene-
ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
25 Industrial.



30 NOV. 1951

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1º. - Un procedimiento para preparar una pasta de pigmento que tenga propiedades esparcidoras, que comprende añadir un copolymer de estireno pulverulento, insoluble en agua, y medio ester de ácido maleico, en el cual el grupo ester consiste de una mezcla de metilo y un
- 10 grupo secundario de butilo a una pasta acuosa de un pigmento insoluble en agua, mezclando enteramente el copolymer con el pigmento, y luego solubilizando el copolymer añadiendo un compuesto que forme sal, que es volátil a temperaturas por debajo de 100°C.
- 15 2º. - Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en el cual la relación mol, de estireno al medio estireno del ácido maleico es de 1:1.
- 3º. - Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en el cual la relación de los grupos
- 20 metilo, a los grupos secundarios de butilo, varía desde 11:89 hasta 48:52 mol por ciento.
- 4º. - Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en el cual la relación de los grupos metilo a los grupos secundarios de butilo es de 25:75 mol por ciento.
- 25 5º. - Un procedimiento de conformidad con

