

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No D.16066

288027

288027

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos".



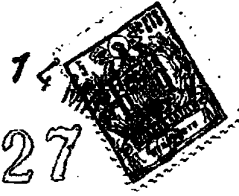
Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank LONDRES, Inglaterra.

= Este invento se refiere a la pigmentación de materiales orgánicos, especialmente materiales orgánicos útiles como composiciones de revestimiento o como materiales para la fundición, moldeo o inyección.

En la denominación de composición para el re-

288027



- vestimento, están comprendidas las pinturas no acuosas, las lacas, barnices y esmaltes de todos los tipos, entre ellos los que se secan por evaporación del disolvente, tal como las lacas de nitrocelulosa, vinílicas o acrílicas; las que se secan por oxidación al aire, por ejemplo medios alquílicos, y barnices oleo resinosos; las que se secan por interacción química o polimerización producida por efecto del calor, tal como las resinas de urea o de melamina, y los medios epóxido, acrílico o vinílico; las que se secan por interacción química producida por la adición de agentes ócatalizadores de curado tal como los medios uretano, poliamida y poliéster. Comprenden también todas las tintas de imprenta, tanto si se aplican en capas gruesas o finas, y tanto si pertenecen al tipo de oxidación por aire o de evaporación de disolvente, aplicadas por máquinas de imprimir, o por procedimientos litográficos, serigrafía, grabado y flexografía, y las composiciones de revestimiento utilizadas para revestir una base o apoyo en la fabricación, por ejemplo de papeles carbón o cintas para máquina de escribir, La denominación composición para la fundición, moldeo o extrusión, comprende materiales plásticos tales como el cloruro de polivinilo y los materiales para la filatura en fibras, tales como barnices de acetato de celulosa.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Los pigmentos tal como se fabrican normalmente, no son fácilmente dispersables en materiales orgánicos del tipo antes descrito, y se conocen distintos procedimientos para mejorar las propiedades de los pigmentos, a este respecto. El "resinado" es un ejemplo de uno de

30.

288027



estos procedimientos.

5. La patente francesa nº 1.277.177 describe y reivindica, un procedimiento para la fabricación de materiales orgánicos pigmentados del tipo antes descrito, mezclando dicho material orgánico con una composición pigmentaria obtenida por floculación de una dispersión acuosa de un pigmento en presencia de un latex de un polímero sintético que, en el estado seco, es miscible en la proporción del 2% como mínimo y, con preferencia, 10. del 5% por lo menos con el material orgánico; el tamaño de las partículas del latex está comprendido entre 0,01 micrón y 0,5 micrón.

15. Constituye un objeto de este invento el proporcionar composiciones sólidas de pigmentos superiores a las composiciones pigmentarias conocidas, incluyendo las obtenidas por el procedimiento de la patente francesa nº 1.277.77, por incorporarse con mayor facilidad a los materiales orgánicos. Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento para la fabricación de dichas composiciones pigmentarias, y todavía otro objeto de este invento es facilitar un procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos, 20. especialmente pinturas y otras composiciones de revestimiento, tintas de imprenta y auxiliares o precursores líquidos de materiales plásticos.

25. Las nuevas composiciones pigmentarias sólidas a que este invento se refiere, contienen al parecer una red o malla abierta, en su estructura, en la que las partículas de pigmento finamente dividido (del tamaño 30. normalmente conseguido por pulverización) se hallan se-

28827



paradas unas de otras por una substancia resinosa sólida, que no llena todos los intersticios entre las partículas de pigmento y actúa solamente como cemento o trabazón temporal suficientemente enérgico para mantener las partículas de pigmento en posición en la malla, e impide que dichas partículas de pigmento se aglomeren. Cuando la composición se mezcla con un material orgánico, la resina se disuelve y las partículas de pigmento se sueltan para formar una dispersión fina en el material orgánico citado.

A consecuencia de la estructura en forma de malla abierta, de las composiciones pigmentarias a que este invento se refiere, el porcentaje en volumen de la composición ocupado por el pigmento (o sea la concentración volumétrica de pigmento en la composición) es reducida. Las composiciones pigmentarias conocidas en las que la concentración volumétrica es reducida, presentan generalmente la forma de polvos voluminosos que pueden comprimirse facilmente a un volumen menor. Por compresión, la concentración volumétrica de pigmento en dichos polvos, aumenta. Las composiciones de este invento, por el contrario, dotadas de una estructura interna rígida, pueden resistir un esfuerzo de compresión de 1,4 kg/cm² sin reducirse en alto grado de volumen. Es pues posible diferenciar las composiciones pigmentarias de este invento de las de la técnica anterior, determinando la concentración volumétrica de pigmento sometido a un esfuerzo comprensivo uniforme de 1,4 kg/cm². Un medio conveniente para determinar esta característica distinta, se describe a continuación.

288027



De acuerdo con una primera características de este invento, se proporciona una composición pigmentaria sólida para la pigmentación de un material orgánico, composición que comprende un pigmento finamente dividido, orgánico o de negro de humo, y una substancia resinosa soluble en la proporción del 5% como mínimo, en peso, del material orgánico, y la composición se caracteriza por contener, como mínimo, 60% en peso de pigmento y porque la concentración volumétrica de pigmento en la composición, sometida a un esfuerzo de compresión uniforme de, 1,4 kg/cm², es inferior al 18% en el caso de un pigmento orgánico y es menor del 13% en el caso del negro de carbón.

Como ejemplos de pigmentos orgánicos que pueden ser componentes de las composiciones a que este invento se refiere, pueden citarse los pigmentos azoicos, los pigmentos de tintes de tina, los pigmentos de trifendio xazina, los pigmentos de ftalocianina, por ejemplo, ftalocianina de cobre, sus derivados nucleares clorados y la ftalocianina de cobre-tetrafenilo u octafenilo, los pigmentos de tintes de tina y otros heterocíclicos, por ejemplo quinacridona lineal, lacas de tintes ácidos, básicos y mordientes, y los distintos pigmentos de tipo orgánico enumerados en el tomo 2 de "Índice de colores segunda edición" publicado en 1.956 por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas junto con la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles, bajo los epígrafes de "pigmentos" y en las enmiendas ulteriores y autorizadas de éstos.

El negro de carbón parece ser único entre los

288027



5. pigmentos, dado que ciertas formas conocidas que no poseen las propiedades ventajosas de dispersión de las composiciones de este invento, tienen concentraciones volumétricas reducidas, por ejemplo alrededor del 14% sometidas a un esfuerzo uniforme de compresión de 1,4 kg/cm².

10. No existe un límite superior claramente definible en cuanto al porcentaje ponderal de pigmento de las composiciones de este invento, y generalmente es conveniente que el contenido de pigmento sea lo más elevado posible. Cuando el pigmento es un pigmento de ftalocianina, un pigmento de tinte de tina o un pigmento de laca, por ejemplo una laca de tintes ácidos, básicos o mordientes, la proporción preferida de contenido de pigmento en la composición del mismo, es de 60 a 85% aproximadamente, dado que entre estos límites se obtienen las composiciones más fácilmente incorporables con los materiales orgánicos y dotadas de las mejores propiedades de dispersión. Sin embargo, las composiciones que

15. contienen hasta el 90% y aún el 95% en peso de ciertos pigmentos, especialmente pigmentos azoicos, tienen propiedades de dispersión verdaderamente notables y pueden incorporarse con la máxima facilidad en los materiales orgánicos.

20.

25. Las sustancias resinosas o vítreas contenidas en las composiciones de pigmentos de este invento, pueden ser de origen natural o sintético, y la elección de la sustancia dependerá de la naturaleza del material orgánico determinado que haya de pigmentarse con

30. la composición pigmentaria. Las composiciones pigmen-

14 MAY



rias de este invento, pueden contener cualquier substancia resinosa que sea soluble en la proporción del 5% como mínimo en el material orgánico a pigmentar.

- Las sustancias resinosas que son de gran valor en las composiciones pigmentarias de este invento, comprenden la colofonia y las colofonías modificadas tal como la colofonia hidrogenada, la colofonia polimerizada, la colofonia "desproporcionada" y la colofonia esterificada, así como la colofonia que se ha sometido a más de uno de dichos tratamientos de modificación.
5. Otras sustancias resinosas de valor en las composiciones pigmentarias de este invento, comprenden los polímeros de vinilalkilbencenos, y los copolímeros de vinilalkilbencenos con alquil-metacrilatos o dialkil-fumaratos descritos y reivindicados en las memorias de las solicitudes de patente británica n.ºs. 200/60, 43565/60 y 43566/60. Si se desea, en las composiciones a que este invento se refiere, pueden hallarse presentes mezclas de sustancias resinosas, que en algunos casos son ventajosas.
10. 15. 20.

De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de composiciones pigmentarias sólidas, tal como anteriormente se ha indicado, que comprende el obtener una mezcla íntima de

25.

- a) un pigmento orgánico o de negro de carbón en forma de pasta, obtenido por floculación electro-lítica de una dispersión acuosa, y
- b) una sustancia resinosa, como antes de indicó en forma de pasta, obtenida bien por floculación
- 30.

288027

14 MAY



electrolítica de una dispersión acuosa, o bien por precipitación de una solución acuosa de una sal, hallándose tanto a) como b) prácticamente libres de todo agente de dispersión en la forma química primitivamente presente en la dispersión acuosa, y tratando dicha mezcla íntima, de tal modo que se ablande la sustancia resinosa que luego se endurece de nuevo.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

En el procedimiento de este invento, la operación de flocular una dispersión pigmentaria y de flocular o precipitar una dispersión o solución de resina, si se desea, puede llevarse a cabo separadamente, mezclándose luego las dos pastas. Más convenientemente, una dispersión de pigmento (obtenida por ejemplo moliendo el pigmento con un agente de dispersión y agua) puede mezclarse con una dispersión de la sustancia resinosa, y las dos dispersiones de la mezcla pueden coflocularse a continuación, por mezcla con un electrolito adecuado tal como un ácido o una sal solubles en agua. Como variante, cuando la sustancia resinosa es tal que contiene una sal soluble en agua, puede mezclarse una solución de dicha sal con una dispersión de un pigmento, y la dispersión puede flocularse a continuación por medio de un electrolito que precipite también la sustancia resinosa. Por ejemplo, puede añadirse un ácido para flocular un pigmento, y al mismo tiempo, precipitar colofonía de una solución de resinato potásico.

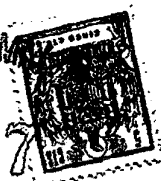
Tanto si la sustancia resinosa o vítrea se utiliza como latez o se emplea en forma de sal soluble en agua, es siempre ventajoso realizar la floculación en condiciones de turbulencia, por ejemplo con una agi-



tación enérgica.

- La substancia resinosa utilizada en el procedimiento a que este invento se refiere, puede ser tal que, en forma de su sal soluble, pueda actuar también como agente de dispersión. Las sales de colofonia son ejemplos de dichas substancias. Cuando una substancia de este tipo se utiliza, es conveniente dispersar el pigmento en una solución acuosa de la sal de la substancia resinosa, por ejemplo por molturación. De modo otro, la dispersión pigmentaria puede contener una substancia que funcione solamente como agente de dispersión. Es importante, sin embargo, que cualquier substancia utilizada para este objeto se elimine del pigmento floculado (por ejemplo por lavado) antes de la operación de reblandecimiento, o bien sea tal que se altere químicamente por el electrolito usado para la floculación, y por este medio se convierta en insoluble en agua y en ineficaz como agente de dispersión. Son especialmente útiles los agentes aniónicos de dispersión que sean solubles en agua y eficaces en forma de sales de metal alcalino o amónicas, pero que sean insolubles en agua e ineficaces en la forma de sus ácidos libres o sales con metales tal como el calcio. Constituyen ejemplos de estos agentes de dispersión, el aceite rojo turco, y las sales de ácidos grasos tales como el estearato o linoleato sódico, o los ácidos grasos de sebo polimerizados (por ejemplo dimerizados). Cuando se usan dichos agentes de dispersión, la floculación de la dispersión acuosa, puede realizarse por mezola con un ácido o sal soluble en agua de un metal distinto de los
5.
10.
15.
20.
25.
30.

14
288027



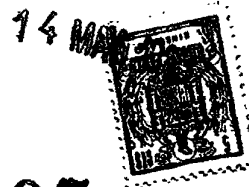
alcalinos, por ejemplo una sal de calcio o de bario, o ciertas sales de bases orgánicas, por ejemplo la difenilguanidina.

- En una aplicación del procedimiento a que este invento se refiere, la mezcla de pigmento floculado y de substancia resinosa floculada o precipitada, se calienta para elevar la temperatura por encima del punto de reblandecimiento de la resina. En este caso, se prefiere una resina que tenga un punto de reblandecimiento del orden de 25 a 150°. El punto de reblandecimiento (o sinterización) de un material resinoso, se denomina algunas veces "punto de medición con el penetrómetro" y puede determinarse por el método descrito por Edgar y Ellery en la Revista de la Sociedad de Química, 1952, pág. 2638. El punto a que se eleva la temperatura en el procedimiento, no es crítico y, como se desee, la floculación puede realizarse por encima de la temperatura de reblandecimiento, o bien, después de la floculación, la temperatura puede elevarse por encima del punto de reblandecimiento. En cualquiera de los casos es conveniente que la temperatura permanezca por encima del punto de reblandecimiento, por lo menos durante una hora. La mezcla se enfría a continuación por debajo del punto de reblandecimiento de la substancia resinosa, y la composición pigmentaria se aísla y se seca.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

- En una segunda aplicación del procedimiento a que este invento se refiere, la mezcla de pigmento floculado y de substancia resinosa floculada o precipitada, se trata con un líquido que constituye un disolven
- 30.



- te para la substancia resinosa, y tenga una solución en agua de 0,1% en peso, por lo menos. Los líquidos miscibles en agua tales como la acetona, son de uso posible, y también los que como el tolueno son solamente ligeramente solubles en agua. Así pues, los hidrocarburos del petróleo, que son casi completamente insolubles en agua, son ineficaces. Como se desea, los líquidos citados pueden añadirse antes o después de la floculación del pigmento, y se realiza la floculación o precipitación de la substancia resinosa. Para fomentar el reblandecimiento del material resinoso, puede ser necesario o conveniente el ajuste del contenido de electrolito del líquido. Si se desea, puede elevarse la temperatura de la mezcla. Es también posible reblandecer la substancia resinosa añadiendo a la mezcla de pigmento floculado y de substancia resinosa floculada o precipitada, un líquido de naturaleza tal, o en cantidad tal, que se produzca una mezcla acuosa que ablande la resina solamente al alcanzarse la temperatura. El nuevo endurecimiento de la substancia resinosa, puede realizarse a continuación, de uno de distintos modos. Puede añadirse agua para producir una mezcla de la que la resina no pueda ya extraer disolvente suficiente para ablandarse, o puede sencillamente hacerse descender la temperatura. Como variante, el disolvente, si es suficientemente volátil, puede eliminarse por destilación, o la substancia resinosa reblandecida puede endurecerse de nuevo por un tratamiento químico, por ejemplo añadiendo cloruro de calcio o de bario para formar una sal de calcio o de bario de
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



288027

la substancia resinosa. Después de volver a endurecer la resina por cualquier método adecuado, la composición pigmentaria puede separarse del líquido y secarse.

5. El secado de las composiciones pigmentarias obtenidas en el procedimiento de este invento, ha de realizarse en condiciones que no ablanden la substancia resinosa.

10. De acuerdo con otra característica todavía de este invento, se proporciona un procedimiento para la pigmentación demateriales orgánicos, útiles como composiciones de revestimiento o como materiales para la fundición, el moldeo o la extrusión, que comprende el mezclar dicho material orgánico con una composición sólida pigmenticia, como antes se ha definido.

15. La pigmentación de los materiales orgánicos fluidos, por ejemplo los plastificadores líquidos para plásticos, y especialmente de pinturas, y tintas de imprenta no viscosas, pueden llevarse a cabo eficientemente agitando en el pigmento composiciones de este invento, utilizando equipo de mezcla convencional para líquidos, por ejemplo un mezclador de cavitación tal como un dispersador de cavitación Torrance de velocidad elevada, o un disolvedor Cowles, cuya acción dispersante se realiza por la rotación a velocidad elevada de un disco dentado en la mezcla. La dispersión del pigmento en el material orgánico líquido es generalmente completa después de agitar un periodo de tiempo relativamente corto, por ejemplo de unos 30 minutos, dependiendo del líquido orgánico especial que se emplee. Durante la operación de mezcla, el componente resinoso de la composición

20.

25.

30.

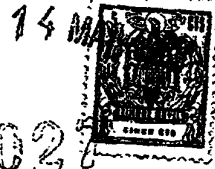


se disuelve en el material líquido orgánico, liberando las partículas de pigmento para forma una dispersión fina. De este modo tan sencillo, sin embargo, pueden prepararse eficientemente composiciones líquidas de

- 5. revestimiento tales como pinturas y tintas de imprenta líquidas que contengan un disolvente orgánico volátil, sin emplear equipo de pulverización tal como molinos de bolas. El grado de finura de las partículas de pigmento en la composición de revestimiento, depende
- 10. del tamaño de las partículas de pigmento en el interior de la estructura en forma de malla o retícula abierta, de la composición utilizada, y dado que prácticamente no se aplica fuerza disruptiva durante una sencilla operación de mezcla, no existe reducción en el tamaño
- 15. de las partículas por encima de este límite. Desde luego no es necesario la ulterior reducción del tamaño de las partículas, ya que las composiciones de revestimiento obtenidas son completamente satisfactorias; por ejemplo, las pinturas preparadas mezclando las composiciones de este invento con un medio alquídico de
- 20. pintura, son satisfactorias por lo que se refiere al brillo y a la libertad de las partículas de tamaño superior, medidos por métodos convencionales.

Las tintas viscosas de imprenta, fundadas principalmente en barnices y resinas de impresión y que no contienen disolvente volátil, pueden fabricarse acoplando las composiciones de este invento con un medio (barniz) de tinta de impresión, en un mezclador de pasta para trabajo duro, tal como un concentrado satisfactorio para usarse en la formulación de tintas de imprenta

- 30.



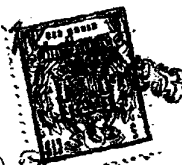
288027

taaterminadas.

- La evitación del empleo del equipo de molturación, constituye un avance importante en la tecnología de la fabricación de pinturas y tintas de imprenta. El
5. equipo de molturación es voluminoso y de precio elevado, en su conservación y cuidado, y la operación de molturación implica un gasto de tiempo. Durante los últimos años, los fabricantes de pinturas y tintas de imprenta, se han mostrado cada vez más favorables al
10. empleo de pigmentos que se dispersan con un pequeño esfuerzo mecánico. Las composiciones pigmentarias de este invento se dispersan en las pinturas y en los materiales fundamentales para las tintas de imprenta, con el mínimo esfuerzo mecánico, utilizando equipo cuya
15. acción no se funda en el movimiento relativo de superficie estrechamente adaptadas. Aunque las composiciones de este invento son necesariamente de obtención más cara que los pigmentos de que se obtienen, proporcionan un mayor ahorro compensador, en los costes de
20. mano de obra y preparación, en beneficio del fabricante de pinturas y tintas de imprenta.

- Las composiciones de este invento pueden usarse también ventajosamente para la pigmentación de materiales para la fundición, el moldeo y la extrusión, especialmente plásticos. Cuando se emplea un auxiliar tal
25. como un plastificador, la composición puede mezclarse con él y puede luego utilizarse de modo corriente para la fabricación de objetos macizos con el material. La operación convencional de moler un pigmento con un
30. auxiliar líquido (por ejemplo un plastificador) se sus-

288027



tituye por tanto por la sencilla operación de mezclado.

5.

Los materiales para la fundición, el moldeo y la extrusión, especialmente los plásticos, pueden pigmentarse también utilizando las composiciones a que este invento se refiere, en procedimientos convencionales tales como los rodillos de molturación caldeados. En este procedimiento, las composiciones de este invento son superiores a las composiciones pigmentarias conocidas, ya que precisan un período de molturación más corto, para obtener la pigmentación satisfactoria.

10.

15.

Otro procedimiento convencional de pigmentación, susceptible de emplearse con las composiciones de este invento es el de revestimiento de fragmentos. En este procedimiento, los pedazos del material se someten al volteo con la composición pigmentaria, y los fragmentos revestidos se preparan en forma de objetos macizos. Se obtiene un material pigmentado uniforme, de modo satisfactorio, y los resultados son superiores a los que se obtienen cuando se emplean composiciones conocidas de pigmentos.

20.

25.

A continuación se describe un método por medio del cual se ha determinado la concentración volumétrica de pigmento en las composiciones de este invento.

30.

El producto a tratar se frota suavemente en un tamiz de 30 mallas, norma británica. La cantidad de polvo así obtenida, se coloca en un cilindro de vidrio de sección transversal uniforme (se utilizó el cuerpo de una jeringa hipodérmica de 10 cc con la sali-

14 M



288027

5. da ligeramente cerrada por un alfiler) provisto de un pistón conectado por una varilla al pistón de una pequeña cámara de aire comprimido en la que la presión puede mantenerse fija y medirse. Se utilizó el cuerpo de una jeringa de 20 cc, como cámara de aire comprimido. La presión aplicada al pistón de la cámara de aire comprimido, se transmite al polvo del cilindro de vidrio, y la presión realmente comunicada al polvo puede calcularse por el conocimiento de las dimensiones relativas de dicho cilindro y de la cámara de aire comprimido. Después de aplicar una presión de 1,4 kg/cm² al polvo durante media hora, se midió con un catetómetro la altura de la columna de composición pigmentaria así formada. La concentración volumétrica de pigmento en la composición (V) puede calcularse por la fórmula
- 10.
- 15.

$$V = \frac{CW}{r^2hd}$$

en la que C = peso del polvo, en granos (1 grano igual a 6,47 cc = 0,065 g)

20. W = porcentaje en peso de pigmento en la composición.
- r = radio del cilindro en centímetros
- h = altura de la columna en centímetro
- d = densidad del componente pigmentario de la composición, en g/cc.

25. Para obtener resultados exactos, es conveniente que el peso de la composición pigmentaria utilizado sea tal que h/2r sea inferior a 0,2 y desde luego ha de ser inferior a 1,0. Corrientemente, utilizando

288027



5. 0,05 g de composición pigmentaria en el aparato descrito, se obtienen mediciones adecuadas y satisfactorias. La cantidad d de la fórmula anterior es la densidad real del pigmento puro, y puede hallarse corrientemente en tablas publicadas de densidades de pigmentos.

10. Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales, salvo indicación en contra, y la abreviatura C.I. se refiere al "Índice de Colores", segunda edición publicado en combinación, por la Sociedad de Tintoreros y Coloritas y la Asociación Americana de Químicos y Coloristas textiles.

15. Fabricación de composiciones pigmentarias sólidas.

EJEMPLO 1

20. Se muelen 100 partes de Azul resistente Monastrol LBX (C.I. pigmento azul 15) en forma de pasta acuosa, con un contenido de 20 partes de pigmento, con 20 partes de una solución al 10% de hidróxido potásico (1,2 equivalentes) de una colofonía polimerizada de un punto de reblandecimiento de 60,8°C. Esta colofonía es miscible en la proporción del 10% con medios de pintura de resina alquídica, barniz litográfico, medios fluidos de tinta de imprenta, medios de pintura nitrocelulosa y cloruro de polivinilo plastificado.

25. Se añaden 66 partes de la solución al 10% de colofonía polimerizada, y la mezcla resultante se vierte en

30. 400 partes de solución de ácido sulfúrico al 10% enér-

288027



gicamente agitada. La temperatura de la mezcla se eleva a 90°C durante una hora. La mezcla se enfría a continuación a 30°C, y la composición pigmentaria sólida se separa por filtración, se lava para separar el ácido y se seca en una corriente de aire a 40°C.

5. Se obtiene una composición pigmentaria azul, en forma pulverulenta, que contiene 70% en peso de pigmento, y tiene una concentración volumétrica de pigmento del 10,4% sometida a una presión de 1,4 kg/cm².

10. Utilizando verde rápido monastral GN (C.I. pigmento verde 7), amarillo resistente monolite 10G (C.I. pigmento amarillo 3) o escarlata rápido monolite RN (C.I. pigmento rojo 3) en lugar del azul rápido monastral LBX, en el ejemplo, se obtiene composiciones pigmentarias en verde, amarillo o escarlata en forma pulverulenta, que contienen 70% en peso de pigmento y tienen concentraciones volumétricas del mismo, inferiores al 18%, sometidas a una presión de 1,4 kg/cm².

15. EJEMPLO 2

20. En lugar de la colofonía polimerizada que se utiliza en el Ejemplo 1, se emplea un peso igual de colofonía hidrogenada con un punto de reblandecimiento de 41°C. Esta colofonía es miscible en la proporción del 10% con los medios mencionados en la formulación:

25. 1. Se obtienen composiciones pigmentarias pulverulentas, que contienen 70% de pigmento, y tienen concentraciones volumétricas de pigmento inferiores al 18%, sometidas a una presión de 1,4 kg/cm².

EJEMPLO 3

30. Se repite el Ejemplo 1, cubstituyendo las 66

288027

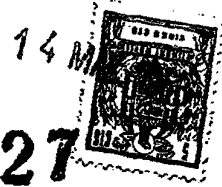


- partes de solución de colofonía polimerizada, por 66 partes de dispersión acuosa finamente dividida de Bedesol 74, colofonía modificada, esterificada con pentaeritritol ("Bedesol" es una Marca Comercial Registrada, propiedades de la Imperial Chemical Industries Ltd). Esta colofonía es también miscible en la proporción del 10% con todos los medios mencionados en la formulación 1, excepto los medios de pintura nitrocelulosa. Se obtienen composiciones pigmentarias pulverulentas que contienen 70% de pigmento, y tienen una concentración volumétrica del mismo, inferior al 18% sometidas a una presión de 1,4 kg/cm².

EJEMPLO 4

- Se mezclan 365 partes de una suspensión acuosa molida, de azul resistente Monastral LBX (C.I. Pigmento Azul 15) que contienen 61,5 partes de pigmento y 7,3 partes de una colofonía polimerizada (la misma que se emplea en el Ejemplo 1), en forma de su sal potásica, con 200 partes de una solución al 10% de la colofonía polimerizada, en hidróxido potásico acuoso, y la mezcla se vierte en 1,500 partes de ácido sulfúrico al 10%, enérgicamente agitado, que contienen 100 partes de metil-etil-ketona a 18°C. Después de un reposo de 3 horas, el volumen total se eleva a 8,000 partes, por adición de agua fría, y la mezcla se deja descansar durante 16 horas. La composición pigmentaria sólida se separa por filtración, se lava para expulsar el ácido y la metil-etil-ketona, y se seca en una corriente de aire a 35-40°C, proporcionando una composición pigmentaria con el 70% de pigmento.

288027



La concentración del pigmento en volumen en esta composición, a una presión de $1,4 \text{ kg/cm}^2$, es de 8,8%.

EJEMPLO 5

5. Se mezclan 575 partes de una solución al 10%, en hidróxido potásico acuoso, de la misma colofonia polimerizada que se emplea en el Ejemplo 1, con 1,000 partes de agua y se vierte en 4,000 partes de ácido sulfúrico al 1%, en condiciones de turbulencia elevada, a la temperatura ambiente. La suspensión floculada se filtra a continuación y se lava para eliminar el ácido.
10. Se mezclan 1,000 partes de una suspensión molida de Azul resistente Monastrel LBX (C.I. Pigmento Azul 15), que contengan 173 partes de pigmento, y 20 partes de colofonia polimerizada, con 500 partes de agua, y se sumergen en 4,000 partes de ácido sulfúrico al 1%, en condiciones de turbulencia elevada, a la temperatura ambiente. La suspensión floculada se filtra a continuación y se lava para eliminar el ácido.
- 15.

20. A continuación, se combinan las suspensiones de pigmento y de colofonia polimerizada, y la masa total se ajusta a 4,000 partes por adición de agua, mezclándose íntimamente por medio de un agitador de velocidad elevada. La suspensión mezclada se calienta a continuación a 35°C , se deja enfriar y la composición pigmentaria sólida se separa por filtración y se seca en una corriente de aire a $35-40^{\circ}\text{C}$, proporcionando una composición pigmentaria que contiene el 70% de pigmento. La concentración volumétrica de pigmento en esta composición, a una presión de $1,4 \text{ kg/cm}^2$, es de 9,7%.

30.

14 MAY 1953
288027

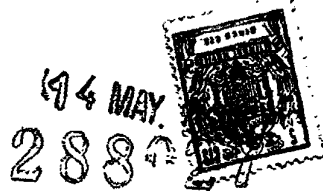


EJEMPLO 6

- En lugar de la colofonia polimerizada del Ejemplo 4, se utiliza la misma cantidad de "Dymarex", resina constituida esencialmente por dímeros de resina ácida y suministrada por Hercules Powder Co. El empleo de metil-etil-ketona, se aumenta a 200 partes. Se obtiene una composición pigmentaria con una concentración volumétrica de pigmento del 10,2% sometida a una presión de 1,4 kg/cm².
- 5.
10. Como variante, pueden usarse 140 partes de metil-etil-ketona y ablandarse la resina por caldeo a 65 °C, y nuevo endurecimiento por enfriamiento. En la composición pigmentaria resultante, la concentración volumétrica del pigmento a una presión de 1,4 kg/cm², es de 11,7%.
- 15.

EJEMPLO 7

- Se repite el Ejemplo 4, substituyendo el ácido sulfúrico al 10% por una solución al 1,6% de cloruro calcico y aumentando a 200 partes la cantidad de metil-etil-ketona. La colofonia se ablanda por calefacción a 65°C y se endurece de nuevo por enfriamiento. En la composición pigmentaria resultante, la concentración volumétrica de pigmento a la presión de 1,4 kg/cm², es de 12,6%.
- 20.
25. Como variante, después del reblandecimiento, la metil-etil-ketona puede eliminarse por destilación, para obtener una composición pigmentaria en la que la concentración volumétrica de pigmento a una presión de 1,4 kg/cm² es de 13,2%.
30. Como variante, la metil-etil-ketona puede subs-



5. tituirse por 15 partes de tolueno, emulsionadas en la solución al 10% de colofonia polimerizada, realizando el reblandecimiento por caldeo por encima de 65°C, y el nuevo endurecimiento, por destilación del tolueno. La composición pigmentaria obtenida de este modo, tiene una concentración volumétrica de pigmento del 12,8% sometida a una presión de 1,4 kg/cm².

EJEMPLO 8

10. Se repite el Ejemplo 1 utilizando colofonia de madera en lugar de colofonia polimerizada, y ácido clorhídrico en lugar de ácido sulfúrico, y endureciendo el producto todavía caliente (80°C) añadiendo una lechada de 30 partes de hidroxido cálcico en 1,500 partes de agua. El producto se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca.

15.

En la composición obtenida, la concentración volumétrica del pigmento, a una presión de 1,4 kg/cm² es de 9,7%.

EJEMPLO 9

20. Se muelen en molino de guijarros, para obtener una dispersión finamente dividida, 155 partes de Azul Resistente Monastral LBX en forma de pasta de imprimir, 4,5 partes de "Acido Dimerico" (mezcla de ácidos obtenida por la dimerización de ácidos alifáticos naturales que contengan alrededor de 18 átomos de carbono), 1,6 partes de hidróxido potásico, y 69 partes de agua. Se mezclan 198,2 partes de esta dispersión, con 39,3 partes de una dispersión acuosa de un polímero de vinil-tolueno (obtenido como luego se describe en este ejemplo), y la mezcla de flocula añadiéndole so-

25.

30.

14 MAY

288027



- lución de cloruro de bario al 1%, a 90°C, con agitación enérgica. La mezcla se conserva a 70°C durante dos horas, luego se enfría a 30°C, se filtra y se lava con agua, secándose con aire caliente a 45°C. El
5. producto resultante tienen una concentración volumétrica de pigmento del 10,4% sometido a una presión de 1,4 kg/cm².
- El material de partida seco (Azul Fijo Monastral LBXS) tiene una concentración volumétrica pigmentaria
10. del 20,8% sometido a una presión de 1,4 kg/cm².
- Como variante, en este Ejemplo, las dispersiones de Azul Fijo Monastral LBX y del polímero de vinil-tolueno, pueden flocularse separadamente, añadiéndoles solución de cloruro de bario al 1%, por debajo de
15. 20°C, separando el precipitado por filtración, combinándolas y haciéndolas pasar por un homogeneizador, y calentando luego como antes se ha descrito.
- La dispersión acuosa del polímero de vinil-tolueno se obtiene como sigue: se agitan a 80°C, una
20. mezcla de 16,7 partes de ácido esteárico y 393 partes de agua, mientras se añaden 9,6 partes de solución de hidróxido sódico al 30% seguidas por una solución de 0,33 partes de persulfato potásico en 34 partes de agua. Después de desplazar el aire mediante nitrógeno,
25. se añade, durante una hora, una mezcla de 17 partes de t-dodecil-mercaptan y 149 partes de vinil-tolueno. Después de agitar a 80°C durante otras horas, se enfría la dispersión. El polímero contenido en esta dispersión tiene un punto de reblandecimiento de unos 60°C y es soluble en medio de pintura (por ejemplo
30. 69 galones de aceite de linaza por 100 libras de

14 MAY

288027



resina alquidiza de ftalato de pentaeritritol) en la proporción del 5% como mínimo.

5. Se obtienen composiciones pigmentarias análogas a la descrita en este Ejemplo, utilizando cualquiera de las retículas A a J, descritas en la Patente Francesa No. 1-277-177 en lugar de la dispersión de polímero de vinil-tolueno, utilizándose en cada caso, latex suficiente para proporcionar un producto final que contenga de 60 a 85% en peso del pigmento.

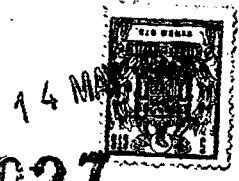
10. EJEMPLO 10

15. Se muelen en molino de guijarros, para producir una dispersión finamente dividida, 45 partes de negro de carbón (Kosmos I), 45 partes de solución de ácido estearico al 10%, en solución de hidróxido potásico al 3%, y 450 partes de agua. Se mezclan 425 partes de esta dispersión con 40,6 partes de una dispersión acuosa de un polímero de vinil-tolueno, obtenido como se ha descrito al final del Ejemplo 9. La mezcla se flocula por adición de ácido sulfúrico al 1%, a 90°C, con agitación enérgica. La mezcla se mantiene a 85°C durante una hora, luego se enfría a 20°C y se filtra, lava y seca con aire caliente a 35°C.

25. El producto resultante tiene una concentración volumétrica de pigmento de 8,1%, sometido a una presión de 1,4 kg/cm².

El material de partida (Kosmos I) tiene una concentración volumétrica de pigmento del 14,5% sometido a una presión de 1,4 kg/cm².

30. Por los métodos descritos detalladamente en los Ejemplos 1 a 10, pueden obtenerse composiciones con



288027

una concentración volumétrica de pigmento inferior a 18%, bajo una presión de 1,4 kg/cm², y con los porcentajes poderales siguientes de los pigmentos indicados.

5. Pigmentos Azo

	Monolito Resistente	Escarlata RN	(C.I. Pigmento Rojo 3)	96%
	"	"	Amarillo 10G (C.I. " amarillo 3)	90%
	"	"	Amarillo GN (C.I. " Amarillo 1)	90%
	"	"	Amarillo GL (C.I. " Amarillo 13)	90%
10.	"	"	Amarillo GT (C.I. " Amarillo 12)	90%
	"	"	Naranja 3G (C.I. " Naranja 1)	70%
	"	"	Rojo B (C.I. " Rojo 1)	75%
	"	"	Rubine FBH (C.I. " Rojo 11)	70%

Pigmentos heterocíclicos de tintes de tina y otros

15.	Flavantrona	80%
	Pirantrona	75%
	Bromciodoantantrona	70%
	lin-quinacridona	70%
	Indantrona	70%

20. Pigmentos de tintes de lacas

	Monolito Burdeos BL	(C.I. pigmento Rojo 54)	70%
	Rojo obscuro de rubia M	(C.I. pigmento Rojo 83)	70%
	Monolito Rojo D	(C.I. pigmento Rojo 50)	70%
	"Rubine Toner" 4B	(C.I. pigmento Rojo 48)	80%

25. Pigmentos de Ftalocianina

	Monastral: Azul resistente	(C.I. pigmento azul 15)	85%
	" " " LBX	(C.I. pigmento azul 15)	75%
	" Verde " GN	(C.I. pigmento azul 7)	80%
	" " " 3Y	(cloro-bromo-ftalocianina de cobre)	70%

30.	" " " 6Y	(id. id. id.)	70%
-----	----------	----------------	-----

14 MAY.

23802



Los porcentajes indicados no son necesariamente los más elevados a que pueden obtenerse la composiciones pigmentarias.

Pigmentación de materiales orgánicos

5.

EJEMPLO 11

Preparación de pintura de resina alquídica.- Se agitan, durante 5 minutos, 14 partes de cualquiera de las composiciones pigmentarias sólidas obtenidas como se describe en los Ejemplos 1 a 10, con 86 partes de una resina alquídica de ftalato de pentaeditritol, con secantes añadidos, de 69 galnes de aceite de linaza por 100 litros de la misma. La mezcla así obtenida se diluye a continuación con una pintura blanca normal de óxido de titanio, en el mismo medio. La pintura obtenida no es inferior a una pintura preparada del modo convencional, utilizando el pigmento primitivo.

10.

15.

EJEMPLO 12

Preparación de tinta viscosa de imprenta.- Se mezclan 60 partes de cualquiera de las composiciones pigmentarias sólidas, obtenidas como se describe en los Ejemplos 1 a 10, con 90 partes de barniz litográfico medio (viscosidad 110 poises a 25°C) con secantes añadidos, en un mezclador Baker Perkins, durante 20 minutos, y luego se diluye con 30 partes del barniz, para proporcionar una tinta final no inferior a una tinta preparada de modo convencional con el pigmento primitivo.

20.

25.

EJEMPLO 13

Preparación de tinta fluida de imprenta.- Se agitan a velocidad elevada, en un dispersor de cavita-

30.

14 MAY 1961



283027

5. ción Torrance, 11,4 partes de cualquiera de las composiciones pigmentarias sólidas obtenidas como se describe en los Ejemplos 1 a 10, con un medio que comprende 66 partes de resinato de zinc-calcio, 10 partes de caucho ciclizado, 56,6 partes de tolueno y 56,6 partes de un destilado de petróleo de punto de ebullición 100-120°C. Después de 20 minutos, el pigmento se ha dispersado para proporcionar una tinta fluida y concentrada para imprenta.
10. Como variante, lass tintas fluidas para imprenta pueden prepararse partiendo de las composiciones pigmentarias sólidas de los Ejemplos 1 a 10, utilizando medios que contengan
15. a) 40 partes de la colofonia esterificada y modificada, expendida por la Imperial Chemical Industries Ltd. con el nombre de Bedesol 76, y 60 partes de etanol.
- b) 10 partes de nitrocelulosa, 10 partes del producto alquídico, no secante, de poco contenido de aceite, expendido por la Imperial Chemical Industries Ltd con la denominación de Paralac A 585, 40 partes de metil-etil-ketona y 40 partes de acetato de etilo.
- 20.

EJEMPLO 14

- Preparación de cloruro de polivinilo pigmentado.
25. a) Se agitan juntas 150 partes de ftalato de dioctilo y 300 partes de cualquiera de las composiciones pigmentarias sólidas obtenidas según se describe en los Ejemplos 1 a 10, durante 15 a 30 minutos, al final de cuyo periodo se obtiene una dispersión excelente libre de partículas duras, y de un color excelente. Mediante
30. el empleo de un agitador de gran velocidad, pueden obte-



2880

- nerse periodos de dispersión más cortos aun. La pasta se diluye con más ftalato de dioctilo, y se utiliza como plastificador para composiciones de cloruro de polivinilo. Las composiciones coloreadas, tienen tonalidades más brillantes y más puras que las obtenidas dispersando los pigmentos correspondientes en ftalato de dioctilo, del modo corriente, utilizando equipo de molienda pesado, tal como un molino de rodillos o de bolas.
- 5.
10. b) Durante 5 a 10 minutos, se hacen girar o se voltean 300 partes de una composición de cloruro de polivinilo, en forma de virutas (plastificada o no), con 3 partes de cualquiera de las composiciones pigmentadas obtenidas como se describe en los Ejemplos 1 a 10. La composición volteada, se somete a extrusión o se moldea por inyección para obtener artículos coloreados muy superiores en cuanto a la ausencia de vetas de color sin dispersar, y al brillo de la tonalidad, a los artículos correspondientes obtenidos utilizando los pigmentos primitivos, por una técnica análoga.
- 15.
20. c) Se añaden 2 partes de cualquiera de las composiciones pigmentadas obtenidas como se describe en los Ejemplos 1 a 10, a 100 partes de una resina de cloruro de polivinilo, en un mezclador Baker Perkins, junto con
25. 2 partes de un estabilizador de laurato de cadmio/bario y una parte de ácido esteárico, y se mezcla durante 10 minutos. Se añaden 45 partes de ftalato de dioctilo y 5 partes de aceite de soja epoxilizado, y se mezcla durante otros 5 minutos. La mezcla húmeda, se gelifica
30. a continuación durante 4 minutos a 140°C en rodillos



288027

abiertos, para proporcionar un material coloreado con una excelente ausencia de vetas y tonalidad más brillante que cualquier material análogo obtenido usando el pigmento primitivo.

5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle en

10.

cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Inglaterra con fecha 15 de mayo de 1962, núm. 18678/62, acogiéndose, por lo tanto,

15.

a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales, en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención en España por veinte años: "PROCEDIMIENTO PARA LA PIGMENTACION DE MATERIALES ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1ª.- Procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos", especialmente materiales utilizados como composiciones de revestimiento, como materiales para la fundición moldeo o inyección, caracterizados por comprender un pigmento finamente dividido orgánico o de

25.

negro de carbón, y una substancia resinosa soluble en la proporción de 5% por lo menos en peso en el material orgánico, y por contener por lo menos el 60% en peso de pigmento y porque la concentración volúmetrica de pigmento en la composición, sometida a una fuerza de

30.

compresión uniforme de 1,4 kg/cm², es inferior al 18%



en el caso de un pigmento orgánico e inferior al 13%
en el caso del negro de carbón.

5. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado por comprender del 60 al 85% aproximadamente, en peso, de pigmento de ftalocianina.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por contener del 60 al 85% en peso, aproximadamente, de un pigmento de tinte de tina.
10. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por contener, como pigmento, del 60 al 85% aproximadamente de un tinte de laca, ácido, básico o mordiente.
15. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por contener del 60 al 95% en peso, aproximadamente de un pigmento azoico.
- 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la sustancia resinosa contiene colofonia o una colofonia químicamente modificada.
20. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizadas porque la sustancia resinosa contiene un polímero de vinilalkilbenceno o un copolímero de vinilalkilbenceno, con un metacrilato alquílico o un fumarato dialquílico.
25. 8ª.- Procedimiento para la obtención de las composiciones pigmentarias sólidas según reivindicación 1ª, caracterizado por comprender el obtener una mezcla íntima de
30. a) un pigmento orgánico o de negro de carbón, en forma de pasta, obtenido por floculación electrolítico de una



dispersión acuosa y b) una sustancia resinosa tal como se define en la reivindicación 1ª, en forma de pasta, obtenida bien por floculación electrolítica de una dispersión acuosa, o por precipitación de una solución acuosa de una sal, estando a) y b) prácticamente libres de todo agente de dispersión en la forma química primitivamente presente en la dispersión acuosa, y por comprender el tratar dicha mezcla íntima de tal modo que se reblandezca la sustancia química, y luego vuelva a endurecerse.

9ª.- Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque la mezcla íntima se obtiene cofloculando una mezcla de una dispersión acuosa de pigmento y de una dispersión acuosa de la sustancia resinosa, por mezcla con un electrolito adecuado.

10ª.- Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque la dispersión del pigmento contiene un agente de dispersión químicamente alterado por el electrolito utilizado para la floculación, y que por este medio se hace insoluble en agua e ineficaz como agente dispersante.

11ª.- Procedimiento según reivindicación 10ª, caracterizado porque el agente dispersante es soluble en agua y eficaz en la forma de su sal de metal alcalino o amónica, e insoluble en agua e ineficaz en la forma de su ácido libre, y la floculación se realiza por mezcla con un ácido soluble en agua.

12ª.- Procedimiento según reivindicación 11ª, caracterizado porque el agente de dispersión es una sal de ácido graso.

4 MAY.

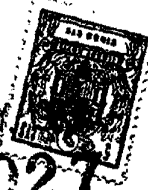


288027

- 13^a.-- Procedimiento según reivindicación 9^a, caracterizado porque la mezcla íntima se obtiene de una dispersión de un pigmento en una solución acuosa de una sal de la substancia resinosa, por floculación de la dispersión del pigmento y precipitación de la substancia resinosa.
- 5.
- 14^a.-- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8^a a 13^a, caracterizado porque la floculación se realiza en condiciones de agitación violenta.
- 10.
- 15^a.-- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8^a a 14^a, caracterizado porque la substancia resinosa tiene un punto de reblandecimiento comprendido entre 125 y 150^oC; el reblandecimiento se realiza calentando por encima del punto de reblandecimiento, y el nuevo endurecimiento se obtiene por enfriamiento.
- 15.
- 16^a.-- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8^a a 14^a, caracterizado porque el reblandecimiento se realiza por tratamiento con un líquido que es un disolvente de la substancia resinosa y tiene una solubilidad en agua del 0,1% ponderal, como mínimo.
- 20.
- 17^a.-- Procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos, caracterizado por comprender el mezclar dicho material orgánico con una composición pigmentaria sólida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a.
- 25:
- 18^a.-- Procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos, especialmente para la preparación de una composición pigmentaria líquida para el revesti-
- 30.

14 MAY

288027



miento, caracterizado por comprender el utilizar equipo convencional de mezcla de líquidos, para mezclar una composición pigmentaria sólida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, con un medio líquido para la composición de revestimiento.

5.

19ª.- Procedimiento según reivindicación 19ª, caracterizado porque la composición líquida y pigmentada de revestimiento, es una pintura.

10.

20ª.- Procedimiento, según reivindicación 19ª, caracterizada porque la composición pigmentada líquida, es una tinta líquida de imprenta que contiene un disolvente orgánico volátil.

15.

21ª.- Procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos, especialmente para la preparación de tintas de imprenta viscosas, caracterizado por comprender el acoplar una composición pigmentaria sólida según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, con un medio viscoso de tinta de imprenta, en un mezclador de pastas para trabajo pesado y utilizando el concentrado así obtenido en la preparación de las tintas de imprenta terminadas.

20.

25.

22ª.- Procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos, especialmente para la pigmentación de un material para la fundición, el moldeo o la inyección, caracterizado por comprender el mezclar una composición pigmentaria sólida, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, con un auxiliar líquido para dicho material, y el emplear luego el auxiliar pigmentado de modo normal, para el trabajo del material citado.

30.

23ª.- Procedimiento para la pigmentación de ma-

14 MAY.



288027

teriales orgánicos, especialmente para la pigmentación de un material para la fundición, el moldeo o la inyección, caracterizado por comprender el moler con todillos el material citado con una composición pigmentaria sólida, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª.

5. 24ª.- Procedimiento para la pigmentación de ma-

teriales orgánicos, especialmente para la pigmentación de un material para la fundición, el moldeo o la inyección, caracterizado por comprender el someter al volteo

10. fragmentos de dicho material, con una composición pigmentaria, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª, a 7ª, y el preparar los fragmentos revestidos en forma de artículos sólidos.

15. 25ª.- Procedimiento para la pigmentación de materiales orgánicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAY. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

M. D.