



317621

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA COMPONER UNA PREPARACION DE PIGMENTOS",
a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA
(Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas preparaciones pigmentarias mejoradas, al procedimiento para componerlas, a su empleo para teñir una multitud de materiales, en particular resinas termoplásticas, acetatos de celulosa, barnices y colores para estampación o impresión, y, como artículo industrial, a los materiales pigmentados con ellas.

Al teñir materiales con empleo de preparaciones pigmentarias es importante que el pigmento se halle ya dividido fina y uniformemente en la preparación pigmentaria y, sobre todo, en el producto teñido final, para que puedan

317621



evitarse las tinturas desiguales ocasionadas por la dispersión incompleta del pigmento en el material teñido y otros defectos del mismo origen; tales defectos aparecen particularmente en la elaboración ulterior del material teñido,

5. por ejemplo al mezclar, formar láminas por soplado, extruir o colar por inyección.

La preparación pigmentaria, además, debe ser esencialmente insoluble en los medios para teñir y poseer las propiedades de solidez más elevadas que sea posible respecto a los disolventes orgánicos.

- 10.

Se sabe que se preparan pigmentos en estado de división fina elaborando en una calandria pigmento bruto en un medio apropiado, o amasándolo en una mezcladora Werner-Pfleiderer, solo o con empleo de un coadyuvante de la molturación, con un líquido; o bien la deseada reducción del tamaño de las partículas de los pigmentos se logra por molturación en un molino coloidal.

- 15.

A pesar de ello, hasta ahora la dispersión de pigmentos secos en materiales sintéticos termoplásticos, barnices, colores para estampación o imprenta y medios semejantes ha tropezado con grandes dificultades, por diversos motivos. Así, durante el secado, en la elaboración de los pigmentos, las partículas de éstos tienden a la aglomeración, y aún con una molturación intensísima suele quedar todavía una porción de partículas groseras. Por otra parte,

- 20.

- 25.

317621



los materiales sintéticos termoplásticos, los barnices, las tintas de imprenta y estampación y similares sólo humedecen insuficientemente tales aglomerados de pigmentos.

- También la pigmentación de productos de material sintético laminados, extruidos o preparados por fundición inyectada suele acompañarse de grandes dificultades, pese a la laminación y la mixturación prolongadas. Este inconveniente se hace sobre todo manifiesto cuando se emplean pigmentos secos, a causa de la tendencia, ya citada, a la aglomeración.
- 5.
- 10.

- Tales desventajas se superan hasta cierto grado con el empleo de preparaciones del pigmento en materias sintéticas termoplásticas, como por ejemplo poliestireno. Estas preparaciones conocidas se obtienen, por ejemplo, mediante simple mezcla de los dos componentes en estado caliente. Después de la laminación o la extrusión, se pone entonces el material en forma apropiada, por ejemplo, de plaquitas o virutas. Sin embargo, este procedimiento adolece de muchos inconvenientes: uno de ellos, que el pigmento propende a formar polvo, por lo cual la composición de las preparaciones acarrea un intenso ensuciamiento de los alrededores; y que las altas temperaturas que se requieren para la mezcla pueden suscitar en parte la desintegración química del pigmento y el polimerizado. Además, con estas preparaciones se obtiene una dispersión del pigmento sólo moderadamente buena,
- 15.
- 20.
- 25.



y por otra parte al mezclarlas con el polimerizado puro no se suelen obtener brillo ni intensidad de colorido satisfactorios.

5. Con la laminación y la mezcla propongadas es a menudo inevitable la distribución irregular del pigmento en el material sintético, desventaja que se evidencia por la aparición de manchas pigmentarias y lugares sucios en el producto final.

10. Se ha propuesto también hacer preparaciones pigmentarias en una forma especialmente apropiada para la incorporación a las poliolefinas termoplásticas, como por ejemplo a polietileno o polipropileno de peso molecular elevado, procediendo a

15. a) mezclar una pasta acuosa de pigmento con una emulsión acuosa de derivado de polietileno de peso molecular bajo, estabilizado y emulsionable, y con un humectante para éste,

20. b) dejar que la mezcla originada, en fase acuosa, se coagule a una temperatura entre la ambiente y la de ebullición,

c) separar la masa coagulada de la fase acuosa y

d) secar la materia sólida separada y pulverizarla.

25. Estas conocidas preparaciones pigmentarias con

317621



- polietileno se prestan desde luego para teñir poliolefinas de peso molecular elevado, en particular polietileno y polipropileno; pero en la tinción de otros materiales, como por ejemplo cloruro de polivinilo, poliestireno, terpolímeros
5. de acrilonitrilo/butadieno/estireno y triacetato de celulosa, no dan, lo mismo que las tintas de estampar y los barnices o lacas usuales, tinturas satisfactorias; al contrario, al incorporarlas a los medios que acaban de citarse, surgen varios de los inconvenientes que se han expuesto antes.
10. Objeto principal de este invento es, por consiguiente, un procedimiento para componer preparaciones pigmentarias exentas de los inconvenientes que se han citado antes, que conducen a productos finales pigmentados uniformemente con gran intensidad de colorido, que cubren un gran
15. campo de empleo y que, a diferencia de las anteriores preparaciones pigmentarias, son resistentes al calor. Las preparaciones pigmentarias de este invento sirven sobre todo, con empleo de procedimientos ya conocidos, para pigmentar gran número de materiales, por ejemplo resinas artificiales
20. termoplásticas, en particular cloruro de polivinilo duro y polimerizados de estireno, acetato de celulosa o triacetato de celulosa, pinturas y, siempre que las preparaciones pigmentarias sean compatibles con los componentes de disolución de los barnices y las tintas, también barnices y tintas de
25. estampar, y con ellas se obtienen productos de gran intensidad de colorido.



Se ha descubierto ahora que este objeto se logra mediante las preparaciones pigmentarias de acuerdo con este invento. Su elaboración se efectúa, según el invento:

5. a) mezclando una pasta pigmentaria acuosa, en la que al tamaño de las partículas de pigmento se halla entre 0,02 y 1,0 micra, con una dispersión acuosa de un copolimerizado de emulsión a base de estireno y un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, o a base de estireno y una mezcla de dos o más acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, en el entendido de que el grupo alquílico contiene 1 a 12 átomos de carbono, las partículas del copolimerizado presentan un tamaño de 0,02 a 1,0 micra y el copolimerizado consta preferentemente de 30 a 70 partes de estireno y 70 a 30 partes de acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo;
10. b) coagulando, a una temperatura entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla, la mezcla obtenida;
15. c) separando del coagulado la fase acuosa; y
20. d) secando, y eventualmente pulverizando, la materia sólida así obtenida.
25. En el procedimiento de este invento se emplea



con mayor ventaja un copolimerizado de estireno y un acrilato o metacrilato de alquilo que contenga 40 a 60 partes de estireno y 60 a 40 partes de un acrilato o metacrilato de alquilo.

5. Según el procedimiento de este invento, el material de partida, constituido de preferencia por una torta de prensa de pigmento, se dispersa primeramente con un humectante, de preferencia una sal alcalinometálica de un ácido naftalinsulfónico alquil-substituido, por ejemplo
10. sulfonato sódico de bis-metilen-naftalina, sulfonato de butilnaftalina o sulfonato de octilnaftalina, o respectivamente las sales potásicas correspondientes. Pueden emplearse también humectantes semejantes que aseguren la formación del recubrimiento de estireno/acrilato o metacrilato de
15. alquilo sobre las finas partículas de pigmento y que sean estables a la temperatura de ebullición de la emulsión acuosa de pigmento-estireno/acrilato o metacrilato de alquilo que se ha de coagular.

- La mezcla de pigmento así obtenida se combina
20. a su vez con un copolimerizado acuoso de emulsión a base de estireno y acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo según la definición anterior; el pH de la mezcla obtenida suele ser, y se prefiere que sea, inferior a 7. Luego se hace coagular la mezcla por adición de un electrólito, de preferencia
25. ácido (por ejemplo, ácido clorhídrico diluido o ácido acé-

317621



tico diluido), a temperatura entre la ambiente y el punto de ebullición de la mezcla y en presencia de un humectante y de un agente auxiliar mejorador de la textura del pigmento; se separa del coagulado la fase acuosa, de preferencia con
5. calentamiento, y se lava, seca y pulveriza la materia sólida así obtenida.

En lugar de suscitar la coagulación de la emulsión de pigmento y copolimerizado por medio de la adición directa de un ácido, puede hacerse también por adición de
10. sales de reacción alcalina, neutra o ácida. Para este objeto son útiles, por ejemplo, las sales siguientes: cloruro sódico, cloruro amónico, hidrosulfato potásico, hidrofosfato disódico, hidrofталato potásico o hidrofosfato potásico. De preferencia se añade 100 % de sal (en relación al peso de
15. pigmento) a la mezcla de pigmento acuoso y copolimerizado emulsionado, al mismo tiempo que se aumenta la temperatura hasta el punto de ebullición. Si para lograr la coagulación se emplea una sal ácida, basta por lo general añadir ésta en solución acuosa hasta alcanzar un pH de 4,5 aproximada-
20. mente, después de lo cual la coagulación se inicia al aumentarse la temperatura de la mezcla hasta el punto de ebullición. Luego el coagulado que contiene la preparación de pigmento y copolimerizado finamente dividida se separa, a ser posible, por filtración, se lava, se seca y, para mayor
25. ventaja, se muele hasta polvo.

317621



Según el invento pueden emplearse como agente mejorador de la textura del pigmento colofonia y resinas de cresol/formaldehído.

- Para componer las preparaciones pigmentarias de
5. este invento pueden emplearse pigmentos tanto orgánicos como inorgánicos; la característica principal de la aptitud de un pigmento para este fin es que el pigmento sea prácticamente insoluble en el medio a que debe ser incorporado y que se avenga a los requisitos generales que se plantean a
 10. un pigmento, como por ejemplo estabilidad frente a la luz y frente a los disolventes. De preferencia, el pigmento acuoso se emplea en forma de una torta de prensa acuosa, preparada de manera conocida, una suspensión o una dispersión. Dado que la dispersibilidad del pigmento en los diversos
 15. medios a que debe incorporarse más tarde depende simultáneamente del grado de división fina de las partículas pigmentarias en la masa pigmentaria acuosa empleada como material de partida, los mejores resultados se obtienen con pastas de pigmento finísimamente dispersas. Sin embargo, lo más
 20. económico resulta ser el empleo de tortas de prensa pigmentarias como las que se originan en las síntesis de pigmentos por los métodos ordinarios, por ejemplo en la reprecipitación ácida o la molturación de sales con disolventes orgánico o sin él y separación consecutiva del coadyuvante de reprecipitación o de molturación.
 - 25.



Con la expresión "finísimamente dispersa" se alude a un grado de dispersión de 0,2 micras de tamaño medio de las partículas, sin ningún tamaño de partículas, prácticamente, en escala superior a 1,0 micra.

5. Los copolimerizados de emulsión a base de estireno y un acrilato o metacrilato de alquilo según la definición que se ha expuesto, aptos para utilizar como material de partida para el procedimiento de este invento, se obtienen convenientemente copolimerizando una emulsión acuosa
10. a base de estireno y un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, o respectivamente una mezcla de los mismos, en medio alcalino y en presencia de un catalizador de polimerización y de un emulgente.

15. De preferencia, para componer el copolimerizado de estireno/acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo se copolimeriza una emulsión acuosoalcalina de estireno y un acrilato de alquilo o un metacrilato de alquilo, o una mezcla de ambos, según la definición anterior, en presencia de un transferidor de cadena ordinario, de un emulgente
20. ordinario y de un catalizador de polimerización ordinario. De conveniencia, al principio sólo se agrega una parte de la mezcla de monómeros que contiene el transferidor de cadena a la solución acuosoalcalina que contiene el emulgente,
25. mientras se calienta y se agita. En cuanto la mezcla reaccional se ha calentado suficientemente, se añade una parte



de la solución acuosa de catalizador y se sigue aumentando la temperatura hasta que la mezcla reaccional se tiñe de azul. El color azul de la mezcla reaccional de polimerización aparece la mayoría de las veces a temperatura de 85 a

5. 89° C.

El resto de la mezcla de monómeros y de la solución de catalizador se agregan luego en el curso de varias horas, a temperatura de 88 a 90° C. De preferencia, se mantiene la mezcla reaccional a temperatura elevada durante

10. algún tiempo todavía. La temperatura a la que se produce la copolimerización puede ser muy diversa y hallarse, por ejemplo, entre 30 y 100° C. También la duración de la copolimerización puede elegirse diferente y ser, por ejemplo, de 30 minutos a 10 horas. El copolimerizado puede aislarse ventajosamente enfriando la mezcla reaccional y filtrándola.

15. El producto es, la mayoría de las veces, una dispersión blanca y translúcida, fácil de disolver en ésteres, cetonas e hidrocarburos aromáticos, dotada de escasa viscosidad en solución y que en estado seco constituye un sólido frágil.

20. El copolimerizado de estireno/acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo puede estabilizarse por adición de agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos o no ionógenos o mezclas de ellos.

25. La presencia de un transferidor de cadena durante la preparación del copolimerizado es deseable porque con él

317621



- se influye favorablemente en las propiedades físicas del copolimerizado. Así, por ejemplo, como consecuencia de la acción de un transferidor de cadena pueden modificarse en sentido favorable el peso molecular, la solubilidad en los disolventes orgánicos y las características de fusión del copolimerizado. Variando el contenido de transferidor de cadena puede producirse en cada caso el copolimerizado más apto para incorporación a una multitud de sistemas de disolvente y materiales termoplásticos. Los copolimerizados preparados según este invento se reblandecen en una gama de temperatura de 65 a 150° C, y preferentemente de 85 a 95° C, y tienen una viscosidad de 2 a 20 centipoises, y preferentemente entre 2,5 y 3,5 centipoises, determinada en una solución de metiletilcetona. Puede emplearse el transferidor de cadena que se quiera; pero los alquilmercaptanos, por ejemplo el dodecilmercaptano, son los más idóneos.
5. disolventes orgánicos y las características de fusión del copolimerizado. Variando el contenido de transferidor de cadena puede producirse en cada caso el copolimerizado más apto para incorporación a una multitud de sistemas de disolvente y materiales termoplásticos. Los copolimerizados preparados según este invento se reblandecen en una gama de temperatura de 65 a 150° C, y preferentemente de 85 a 95° C, y tienen una viscosidad de 2 a 20 centipoises, y preferentemente entre 2,5 y 3,5 centipoises, determinada en una solución de metiletilcetona. Puede emplearse el transferidor de cadena que se quiera; pero los alquilmercaptanos, por ejemplo el dodecilmercaptano, son los más idóneos.
10. preparados según este invento se reblandecen en una gama de temperatura de 65 a 150° C, y preferentemente de 85 a 95° C, y tienen una viscosidad de 2 a 20 centipoises, y preferentemente entre 2,5 y 3,5 centipoises, determinada en una solución de metiletilcetona. Puede emplearse el transferidor de cadena que se quiera; pero los alquilmercaptanos, por ejemplo el dodecilmercaptano, son los más idóneos.
15. ejemplo el dodecilmercaptano, son los más idóneos.

- El catalizador de polimerización empleado en la preparación del material de partida del copolimerizado puede elegirse a voluntad; por ejemplo, son aptos en este aspecto el persulfato potásico o el peróxido de benzoílo.
20. aspecto el persulfato potásico o el peróxido de benzoílo.

- En concepto de sustancias alcalinas pueden emplearse conforme al invento, por ejemplo, el hidróxido sódico o el hidróxido potásico. Como emulgentes pueden utilizarse en el procedimiento de este invento los agentes de costumbre, por ejemplo sarcosinato sódico de N-lauroilo,
25. costumbre, por ejemplo sarcosinato sódico de N-lauroilo,

317621



bromuro de cetil-piridinio o condensados de alquilfenol/
óxido de etileno.

- El componente de acrilato o metacrilato de alquilo del copolimerizado de estireno/acrilato o metacrilato de alquilo empleado en las preparaciones pigmentarias de este invento puede contener un grupo alquílico cualquiera con 1 a 12 átomos de carbono. Pero también puede emplearse una mezcla de acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo. Ejemplos de copolimerizados de estireno/acrilato o metacrilato de alquilo utilizables según este invento son:
5. estireno/acrilato de metilo, estireno/acrilato de n-butilo, estireno/acrilato de n-propilo, estireno/acrilato de 2-etilhexilo, estireno/metacrilato de metilo, estireno/metacrilato de n-butilo, estireno/metacrilato de 2-etilhexilo o estireno/
 10. acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo.
 - 15.

- Sin embargo, se emplean con ventaja los copolimerizados de estireno y acrilatos de alquilo inferior, y en particular un copolimerizado de estireno/acrilato de etileno, porque el campo de empleo de las preparaciones pigmentarias que contienen estos copolimerizados es mayor que el de las preparaciones pigmentarias con copolimerizados de estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilo superior. Estas últimas sirven principalmente para las materias sintéticas termoplásticas, en particular el cloruro de polivinilo
- 20.
 25. duro y los polimerizados de estireno.

317621



- El invento aquí expuesto se refiere además a las preparaciones pigmentarias, preparadas según el procedimiento del invento, que constaa de un pigmento finamente disperso, cuyas partículas presentan un tamaño de 0,02 a 1,0 micra, y, como segundo componente, de un copolimerizado de emulsión finamente disperso, a base de estireno y un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo o una mezcla de dos o más acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, cuyo grupo alquílico presenta 1 a 12 átomos de carbono y cuya relación de estireno al segundo componente se halla entre 70 : 30 y 30 : 70, y ventajosamente entre 60 : 40 y 40 : 60, sin que el tamaño de las partículas del copolimerizado sobrepase 1 micra, sino que se halle, para mayor ventaja, en la escala de 0,1 a 0,3 micras; las partículas del citado producto intermedio constan de una partícula de pigmento rodeada, por lo menos en parte. por una pluralidad de partículas del copolimerizado en cuestión.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la incorporación, por los métodos usuales, a diversos materiales (como, por ejemplo, cloruro de polivinilo duro, terpolimerizados de acrilonitrilo/butadieno/estireno, diacetato y triacetato de celulosa, pinturas, barnices o tintas de estampación o imprenta), ya sea por medio de mezclas previas o directamente en forma concentrada, las preparaciones pigmentarias que se obtienen según este invento se distinguen, en comparación con las pre-
- 20.
- 25.



317621

paraciones hechas, secadas, molidas e incorporadas a los materiales de manera ya conocida, por una intensidad de colorido inequívocamente mejor. Además, los productos finales teñidos están fundamentalmente exentos de manchas o

5. fajas ocasionadas por pigmento no disperso.

Las preparaciones pigmentarias de este invento se mezclan con material altopolimérico termoplástico puro, en particular cloruro de polivinilo duro y polimerizados duros de estireno, preferentemente a temperaturas entre

10. unos 75 y 250° C.

Pero también pueden las preparaciones pigmentarias de este invento revolverse en un tambor con un termoplasto puro en forma de virutas, hasta que se alcance la homogeneidad, y luego proseguirse la elaboración del granulado teñido que se obtiene en una extrusora de plástico

15. o una máquina para fundición inyectada.

La cantidad de preparación pigmentaria de este invento que ha de añadirse al material termoplástico, a las tintas de imprenta, al barniz, etc., para teñirlos depende

20. de la intensidad de colorido que se desee en cada caso. Con ayuda de las preparaciones pigmentarias según el invento

aquí expuesto pueden lograrse concentraciones de colorante muy altas, que con un polvo pigmentario seco sólo se conseguirían con dificultad; por ejemplo, concentraciones de

25. 10 % en peso de preparación pigmentaria respecto al peso

317621



del material de partida que se ha de pigmentar.

- El invento se explica con más detalle a base de los ejemplos que siguen. En estos ejemplos, las partes en peso se refieren a los volúmenes como el kilogramo al litro. Cuando no se indica otra cosa, los datos porcentuales hacen referencia al peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados. I. C. significa INDICE COLORIMETRICO, segunda edición, 1956, publicado por The Society of Dyers and Colourists, de Bradford, Inglaterra, y The American Association of Textile Chemists and Colorists, de Lowell, Mass., Estados Unidos.

E J E M P L O 1

15. A. Preparación del copolimerizado emulsionable

- Se combinan 41,0 partes de estireno, 41,0 partes de acrilato de etilo y 1,25 partes de n-dodecil-mercaptano para formar una mezcla monomérica. La necesaria solución catalizadora se prepara disolviendo 0,25 partes de persulfato potásico en 30,0 partes de agua. Luego, en un recipiente para reacción provisto de agitador, refrigerador de reflujo y termómetro, se mezclan 12,2 partes de sarcosinato sódico de n-lauroílo (en forma de solución al 35 %) y 0,25 partes de hidróxido sódico con 130 partes de agua. Después de agitar y calentar a 40°, se añaden 10 partes de la mezcla monomérica

317621



- anterior. En cuanto la temperatura de la mezcla reaccional llega a los 60°, se agregan 5,0 partes de solución catalizadora y se aumenta la temperatura de la mezcla hasta 88-89°. A esta temperatura, la mezcla toma coloración azul. Se
5. agregan el resto de la mezcla monomérica y el resto de la solución catalizadora a 88-90°, en el curso de 2 horas, y luego se agita la mezcla reaccional durante 30 minutos todavía, a la misma temperatura. Se deja enfriar hasta 30° la dispersión originada y se la filtra. Se obtiene una dispersión de copolimerizado blanca y translúcida, con un contenido total de materia sólida de 35 % y un pH de 8 aproximadamente.
- 10.

Con el fin de emplearla en la fase operatoria B) que sigue, se diluye esta dispersión con agua hasta un contenido de 25 partes de copolimerizado seco.

15. B. Composición de la preparación pigmentaria

- En un molino de bolas, se elaboran 125 partes del pigmento disazoico rojo Irgalite Fast Red (I.C. pigmento rojo 38, nº 21110), en forma de una pasta acuosa y correspondientes a 25 partes de pigmento seco, con 5 % de disulfonato sódico de dinaftilmetano, hasta formar una dispersión fina.
- 20.

- Se mezcla esta dispersión de pigmento con 250 partes del copolimerizado de estireno/acrilato de etilo, preparado como en el Ejemplo 1, A), que contiene 25 partes
- 25.

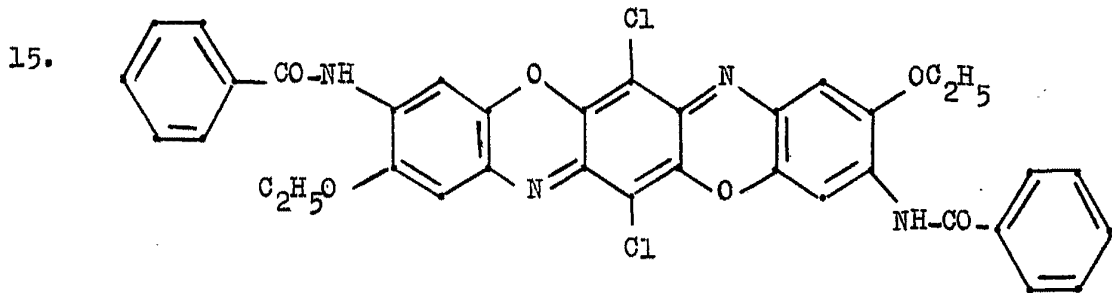
317621



de polimerizado seco. Luego se ajusta a 4,3 - 4,7 el pH de la mezcla acuosa por medio de ácido acético diluido. Se agregan a la mezcla 100 partes de una solución acuosa de sal común (correspondientes a 15 partes de sal seca) y se calienta el conjunto hasta ebullición. Luego se enfría la mezcla hasta 75°, se separa por filtración el precipitado rojo, se le lava con agua, se le seca a una temperatura de 50 a 55° y se le muele hasta polvo.

10. EJEMPLO 2

En un molino de bolas, se elaboran 125 partes del pigmento violeta de la fórmula



20. en forma de una pasta acuosa y correspondientes a 25 partes de pigmento seco, con 5 % de disulfonato sódico de dinaftilmetano, hasta formar una dispersión fina. Se mezcla esta dispersión con 250 partes del copolimerizado de estireno/acrilato de etilo preparado como en el Ejemplo 1, A), que

25. corresponden a 25 partes de polimerizado seco. Se ajusta el

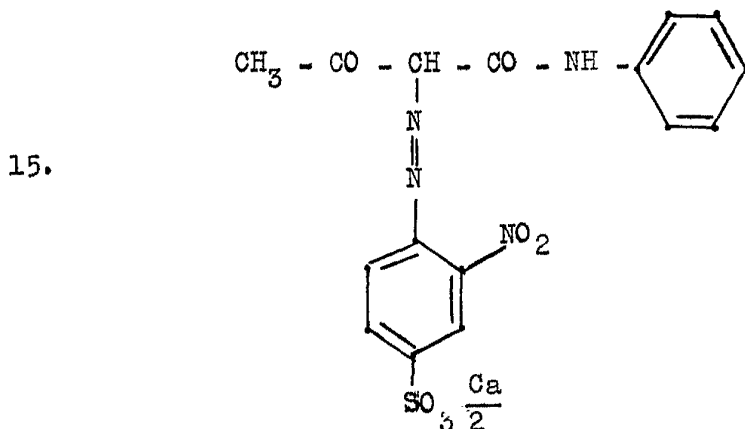
317621



5. pH de la mezcla acuosa a 4,3 - 4,7 con ácido acético diluido, se añaden a la mezcla 100 partes de una solución acuosa de sulfato de aluminio, correspondientes a 15 partes de sal seca, y se calienta el conjunto hasta ebullición. Luego se enfría la mezcla hasta 75°, se separa por filtración el precipitado violeta, se le lava, se le seca a temperatura de 50° - 55° y se le muele hasta polvo.

EJEMPLO 3

10. En un molino de bolas, se elaboran 125 partes del pigmento amarillo de la fórmula



20. en forma de una pasta acuosa y correspondientes a 25 partes de pigmento seco, con 5 % de disulfonato sódico de dinaftilmetano, hasta formar una dispersión fina. Se mezcla esta
25. dispersión con 250 partes del copolimerizado de estireno/

317621



acrilato de etilo preparado como en el Ejemplo 1, A), correspondientes a 25 partes de polimerizado seco, y luego se ajusta el pH de la mezcla acuosa a 4,3 - 4,7 con ácido acético diluido.

5. Se agregan a la mezcla 100 partes de una solución acuosa preparada a base de 7,5 partes de sal común, 7,5 partes de hidrofosfato disódico y 85 partes de agua y se calienta el conjunto hasta ebullición. Luego se lleva a 75° la temperatura de la mezcla reaccional, se separa por filtración el precipitado amarillo, se le lava, se le seca a temperatura de 50 a 55° y se le muele hasta polvo.

EJEMPLO 4

15. En un molino de bolas se muelen hasta una dispersión fina 125 partes de Philblack "0" (negro hollín), en forma de una pasta acuosa que contiene 25 partes de pigmento seco, con 5 % de disulfonato sódico de dinaftilmetano. Se mezcla esta dispersión con 250 partes de copolimerizado de estireno/acrilato de etilo preparado según el Ejemplo 1, A)
20. (que corresponden a 25 partes del copolimerizado seco), y se ajusta el pH de la mezcla acuosa, con ácido acético diluido, a 4,3 - 4,7. Se agregan a la mezcla 100 partes de una solución acuosa de sal común, que contiene 15 partes de sal seca, y se calienta el conjunto hasta ebullición. Luego se
25. enfría la mezcla reaccional hasta 75°, se filtra el preci-



317621

pitado negro, se le lava, se le seca a temperatura de 50 a 55° y se le pulveriza.

E J E M P L O 5

5. En un molino de bolas, se elaboran hasta una dispersión fina 125 partes del pigmento cuproftalocianínico azul Irgalite Fast Brilliant Blue GLS (I.C. pigmento azul 15, nº 74.160), en forma de una pasta acuosa que contiene 25 partes de pigmento seco, con 5 % de bromuro de cetilpiridinio. Se mezcla esta dispersión con 250 partes del copolimerizado de estireno/acrilato de etilo preparado según el
10. Ejemplo 1, A) (que corresponden a 25 partes de copolimerizado seco), y se ajusta el pH de la mezcla acuosa, con ácido acético diluido, a 4,3 - 4,7. Luego se agregan a la mezcla 100
15. partes de una solución acuosa de sal común, correspondientes a 15 partes de sal común, y se calienta el conjunto hasta ebullición. A continuación se enfría la mezcla reaccional hasta 75°, se filtra el precipitado azul, se le lava a temperatura de 50 a 55°, se le seca y se le pulveriza.
- 20.

E J E M P L O 6

25. En un molino de bolas, se elaboran hasta una dispersión fina 125 partes del pigmento cuproftalocianínico azul Irgalite Fast Brilliant Blue GLS (I.C. pigmento azul 15, nº 74.160), en forma de pasta acuosa que contiene 25



317621

- partes de pigmento seco, con 5 % de bromuro de cetilpiridinio. Se mezcla la dispersión con 250 partes del copolimerizado de estireno/acrilato de etilo preparado según el Ejemplo 1, A) (que corresponden a 25 partes de polimerizado seco), y se ajusta el pH de la mezcla acuosa a 4,3 - 4,7 con ácido acético diluido. Luego se agregan a la mezcla 100 partes de una solución de un condensado de alquilfenol-óxido de etileno sulfatado, correspondientes a 15 partes de condensado seco, y se calienta el conjunto hasta ebullición.
5. A continuación se enfría la mezcla reaccional hasta 75°, se filtra el precipitado azul, se le lava, se le seca a temperatura de 50 a 55° y se le pulveriza.
- 10.

E J E M P L O 7

15. En un molino de bolas, se elaboran hasta una dispersión fina 125 partes del pigmento cuproftalocianínico clorado, verde, Irgalite Fast Brilliant Green 2GL (I.C. pigmento verde 7, nº 74.260), en forma de una pasta acuosa que contiene 25 partes de pigmento seco, con 10 % de un condensado de alquilfenol - óxido de etileno y 5 % de disulfonato sódico de dinaftilmetano. Se mezcla esta dispersión con 250 partes (correspondientes a 25 partes de polimerizado seco) de copolimerizado de estireno / acrilato de etilo preparado según el Ejemplo 1, A), y se ajusta el pH de la mezcla acuosa a 4,3 - 4,7 con ácido acético diluido. Se agregan a la mezcla
- 20.
- 25.

317621



- 100 partes de una solución acuosa de sal común (correspondientes a 15 partes de la sal seca) y se calienta el conjunto hasta ebullición. Luego se enfría la mezcla reaccional hasta 75°, se filtra el precipitado verde, se le lava, se le seca a temperatura de 50 a 55° y se le pulveriza.
- 5.

E J E M P L O 8

- 100 partes de un polimerizado granuloso de cloruro de vinilo con un índice K de 55 (determinado según Fikentscher Cellulosechemie 13, 58, para la determinación de la viscosidad relativa de una solución de 0,5 partes del polimerizado en 100 volúmenes de bicloruro de etileno a 25°) y una mezcla estabilizadora a base de un jabón de bario y cadmio de los corrientes en el comercio, estabilizador epóxido y agente quelador de fosfato, en la proporción de 3:1:1 partes, se laminan conjuntamente en una calandria de dos cilindros, a temperatura de 150 a 160°, hasta obtener una cinta continua. Se introducen en la mezcla 0,3 partes de la preparación pigmentaria roja hecha conforme al Ejemplo 1, B) y se prosigue el tratamiento mecánico durante 60 segundos todavía. Se obtiene un producto teñido de rojo, que no presenta manchas de color de ninguna clase y manifiesta un desarrollo cromático máximo.
- 15.
- 20.



317621

EJEMPLO 9

En una calandria de dos cilindros se elaboran conjuntamente a 170-180°, hasta formar una cinta continua, 100 partes de un terpolimerizado de acrilonitrilo, butadieno y estireno, con un punto de reblandecimiento de 98,5 a 30° de deflexión (determinado según B.S. 278.2, parte 102 C, 1956) y que contiene un derivado de ácido esteárico, y 1 parte de un lubricante. Se añaden a la mezcla 0,3 partes de la preparación pigmentaria violeta hecha según el Ejemplo 2 y se prosigue la elaboración mecánica por unos 60 segundos todavía. Se obtiene un producto teñido de violeta, que está completamente exento de pigmento no disperso y presenta la máxima intensidad de colorido.

15. EJEMPLO 10

Se laminan en una calandria de dos cilindros, a temperatura de 165 a 175°, 100 partes de un poliestireno de los corrientes en el comercio, con un peso molecular medio de 140.000 y un índice K de 70) (según Fikentscher), hasta obtener una lámina continua. Se combinan con la masa 0,3 partes de la preparación pigmentaria amarilla hecha según el Ejemplo 3 y se prosigue la elaboración mecánica durante unos 60 segundos todavía. Se saca luego el material de la máquina, se le enfría, se le desmenuza y se le con-

317621



vierte, por fundición inyectada a temperatura de 250°, en productos teñidos intensamente de amarillo, que están completamente exentos de pigmento no disperso y que muestran una intensidad cromática máxima.

5.

E J E M P L O 11

100 partes de la preparación pigmentaria azul hecha conforme al Ejemplo 5 se mezclan con una mezcla constituida por 20 partes de resina de cloruro de vinilo - acetato de vinilo (con una proporción de cloruro a acetato de 86 : 13, más 1 parte de ácido maleico) y 46,7 partes de metiletilcetona. La adición se efectúa con agitación lenta, para que los componentes se combinen bien. Luego se agita la mezcla durante 30 minutos con mayor rapidez. Durante este tiempo se controlan las pérdidas de disolvente y se compensa cada una de ellas. Luego se diluye la mezcla hasta la viscosidad de una tinta de estampar o de imprenta por adición de más metiletilcetona, mientras se agita moderadamente. La tinta de imprenta, azul, así obtenida da, al emplearla sobre una lámina, una impresión azul transparente, de buen brillo e intensidad de colorido, y tiene excelente dispersión. Además, se adhiere muy bien a la lámina.

15.

20.

E J E M P L O 12

25.

10 partes de la preparación pigmentaria azul



317621

- obtenida en el Ejemplo 6 se añaden, con agitación lenta, a una mezcla constituida por 20 partes de resinato de zinc cálcico y 30 partes de tolueno. Se agita la mezcla durante 30 minutos con más rapidez y se compensan las pérdidas de disolvente tal como se ha expuesto en el Ejemplo 11. Luego se diluye la mezcla a la viscosidad de una tinta de imprenta por adición de otra cantidad de tolueno, con agitación moderada. Con esta tinta azul se obtienen sobre el papel impresiones azules intensas, y con el examen microscópico se comprueba una dispersión muy buena.

E J E M P L O 13

- 10 partes de la preparación pigmentaria azul hecha según el Ejemplo 6 se añaden, despacio y agitando, a una preparación de 20 partes de goma clorada (con un índice de acidez inferior a 4, en relación a la resina sólida; un punto de fusión de 110-130° C, y una viscosidad de 20 a 40 poises a 25° C en forma de una solución al 55 %, peso/volumen, en bencina para barnices). Se agita luego la mezcla durante 30 minutos con mayor rapidez, y se compensan las pérdidas de disolvente y se diluye la mezcla hasta la viscosidad de una tinta de imprenta por adición de más tolueno, agitando. Con esta tinta de imprenta azul se obtienen sobre el papel impresiones azules intensas, y el examen con el microscopio revela una dispersión muy buena.



317621

E J E M P L O 14

A) Se combinan entre si, para formar una mezcla monomérica, 41,0 partes de estireno, 41,0 partes de acrilato de n-butilo y 0,75 partes de n-dodecilmercaptano. Luego, por disolución de 0,25 partes de persulfato potásico en 30,0 partes de agua se prepara la necesaria solución catalizadora. En un recipiente para reacción, provisto de agitador, refrigerador de reflujo y termómetro, se mezclan 12,2 partes de sarcosinato sódico de N-lauroilo (en forma de una solución al 35% en peso) y 0,25 partes de hidróxido sódico con 125,0 partes de agua. La solución obtenida se calienta, agitando, a 40°, y luego se tratan 10 partes de la mezcla monomérica. En cuanto la mezcla reaccional llega a los 60°, se añaden 5,0 partes de la solución catalizadora, mientras se aumenta la temperatura de la mezcla hasta 88 - 89°. A esta temperatura, la mezcla reaccional toma color azul.

El resto de la mezcla monomérica y el resto de la solución catalizadora se agregan en el curso de 2 horas, a una temperatura de reacción de 88° a 90°. A continuación se agita la mezcla reaccional a 88-90° durante 30 minutos todavía, se deja enfriar hasta 30° la dispersión obtenida y se la filtra. El producto, que contiene en las mismas partes en peso estireno y acrilato de n-butilo, es una dispersión blanca translúcida, con un contenido total de materia sólida de 35 % y un pH de 8 aproximadamente.

317621



- B) En un molino de bolas se elaboran 125 partes de Irgalite Fast Red PY (I.C. pigmento rojo 38, nº 21.110), en forma de una pasta acuosa que contiene 25 partes de pigmento seco, con 5% de un disulfonato sódico de dinaftilmetano, hasta formar una dispersión fina.
- 5.

- Se mezcla esta dispersión con 250 partes del copolimerizado de estireno / acrilato de n-butilo, preparado como en el Ejemplo 1, A), pero diluido con agua (corresponde a 25 partes de copolimerizado seco). Luego se ajusta el pH de la mezcla acuosa a 4,3 - 4,7 con ácido acético diluido, se añaden a la mezcla 100 partes de una solución acuosa de sal común, que contiene 15 partes de la sal seca, y por último se calienta el conjunto hasta ebullición. Se enfría la mezcla reaccional hasta 75°, se separa por filtración el precipitado rojo, se le lava, se le seca a temperatura de 50 a 55° y se le pulveriza.
- 10.
- 15.

- Se obtienen dispersiones blancas semejantes de los correspondientes copolimerizados si en el Ejemplo anterior 14, A, se emplean, en lugar de las 41,0 partes de acrilato de n-butilo, cantidades equivalentes de uno de los acrilatos y/o metacrilatos siguientes y, en lo demás, se procede tal como está indicado en el ejemplo:
- 20.

- acrilato de n-pentilo,
acrilato de n-heptilo,
25. acrilato de metilo,



317621

- 5. acrilato de n-propilo,
acrilato de n-hexilo,
acrilato de n-octilo,
acrilato de n-nonilo,
acrilato de n-decilo,
acrilato de n-undecilo,
acrilato de n-dodecilo,
metacrilato de metilo,
metacrilato de etilo,
- 10. metacrilato de n-propilo,
metacrilato de n-butilo,
metacrilato de n-pentilo,
metacrilato de n-hexilo,
metacrilato de n-heptilo,
- 15. metacrilato de n-octilo,
metacrilato de 2-etilhexilo,
metacrilato de n-nonilo,
metacrilato de n-decilo,
metacrilato de n-undecilo o
- 20. metacrilato de n-dodecilo.

E J E M P L O 15

- 25. A) A base de 57,4 partes de estireno y 24,6 partes de acrilato de n-butilo se prepara, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 14, A), un copolimerizado que con-



317621

tiene 70 % en peso de estireno y 30 % en peso de acrilato de n-butilo. El producto es una dispersión blanca, translúcida, con un contenido de materia seca total de 35 % y un pH de 8 aproximadamente.

5. B) En un molino de bolas, se elaboran 125 partes del pigmento cuproftalocianínico azul Irgalite Fast Brilliant Blue GLS (I.C. pigmento azul 15, nº 74.160), en forma de una pasta acuosa que contiene 25 partes de pigmento seco, con 5 % de bromuro de cetilpiridinio, hasta formar una dispersión fina. Se mezcla esta dispersión con 250 partes de copolimerizado de estireno / acrilato de n-butilo, preparado como en el Ejemplo 15, A), pero que se ha diluido con agua, que corresponden a 25 partes de copolimerizado seco. Se ajusta el pH de la mezcla acuosa a 4,3 - 4,7 con ácido acético
10. diluido, se agregan luego a la mezcla 100 partes de una solución acuosa de cloruro sódico, correspondientes a 15 partes de sal seca, y se calienta el conjunto hasta ebullición. Se enfría la mezcla hasta 75°, se filtra el precipitado azul, se le lava con agua, se le seca a temperatura
15. de 50 a 55° y se le muele hasta polvo.
- 20.

E J E M P L O 16

- A) A base de 41,0 partes de estireno, 30,7 partes de acrilato de n-butilo y 10,3 partes de acrilato de 2-etilhexilo se prepara, según el procedimiento que se ha descrito
- 25.



317621

5. en el Ejemplo 14, A), un terpolimerizado que contiene 50 % en peso de estireno, 37,5 % en peso de acrilato de n-butilo y 12,5 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo. El producto es una dispersión blanca, translúcida, con un contenido total de materia sólida del 35 % y un pH de 8 aproximadamente.

10. B) En un molino de bolas se elaboran, hasta una dispersión fina, 125 partes del pigmento violeta empleado en el Ejemplo 2, en forma de una pasta acuosa que contiene 25 partes de pigmento seco, con 5 % de disulfonato sódico de dinaftilmetano. Se mezcla esta dispersión con 250 partes (correspondientes a 25 partes de terpolimerizado seco) del terpolimerizado preparado según el Ejemplo 16, A), pero diluido con agua. Se ajusta el pH de la mezcla acuosa a 15. 4,3 - 4,7 con ácido acético diluido, se añaden luego a la mezcla 100 partes de una solución acuosa de sulfato de aluminio (correspondientes a 15 partes de la sal seca) y se calienta el conjunto hasta ebullición. Se enfría la temperatura de la mezcla reaccional hasta 75°, se separa por 20. filtración el precipitado violeta, se le lava con agua, se le seca a temperatura de 50 a 55° y se le muele hasta polvo.

EJEMPLO 17

25. A) A base de 57,4 partes de estireno y 24,6 partes de acrilato de 2-etilhexilo se prepara, por un procedimiento



317621

semejante al que se ha descrito en el Ejemplo 14, A), un copolimerizado constituido por 70 % en peso de estireno y 30 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo.

- B)
5. En un molino de bolas, se elaboran hasta una dispersión fina 125 partes del pigmento cuproftalocianínico clorado, verde, Irgalite Fast Brilliant Green 2 GL (I.C. pigmento verde 7, nº 74.260), en forma de una pasta acuosa que contiene 25 partes de pigmento seco, con 10 % de un condensado de alquilfenol / óxido de etileno y 5 % de di-
10. sulfonato sódico de dinaftilmetano. Se mezcla esta dispersión con 250 partes del copolimerizado de estireno / acrilato de 2-etilhexilo preparado según el Ejemplo 17, A), correspondientes a 25 partes de polimerizado seco. Se ajusta el pH de la mezcla acuosa a 4,3 - 4,7 con ácido acético diluido,
15. se añaden a la mezcla 100 partes de una solución acuosa de sal común (correspondientes a 15 partes de sal seca) y se calienta el conjunto hasta ebullición. A continuación se enfría la mezcla reaccional hasta 75°, se separa por filtración el precipitado verde, se le lava con agua, se le
20. seca a temperatura de 50 a 55° y se le pulveriza.

E J E M P L O 18

- 10 partes de la preparación pigmentaria azul obtenida según el Ejemplo 15 se añaden a una resina mixta
25. constituida por 20 partes de resina de cloruro de vinilo-

317621



- acetato de vinilo (con una relación de cloruro a acetato de 86 : 13, más 1 parte de ácido maleico) y 46,7 partes de metiletilcetona. La adición se efectúa con agitación lenta, lo que asegura una buena mezcla. Luego se agita la mezcla durante 30 minutos con gran rapidez y durante este tiempo se observan y compensan las pérdidas de disolvente que se producen. A continuación se diluye la mezcla hasta la viscosidad de una tinta de imprenta mediante agitación moderadamente rápida y adición de otra cantidad de metiletilcetona. La tinta de imprenta azul que así se obtiene da, empleada sobre una lámina, una impresión azul muy transparente, de buen brillo y buena intensidad de colorido, así como excelente dispersión. Además, la tinta se adhiere muy bien a la lámina.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 19

- 10 partes de la preparación pigmentaria azul preparada según el Ejemplo 15 se añaden, agitando lentamente, a una mezcla constituida por 20 partes de resinato cálcico de zinc y 30 partes de tolueno. Luego se agita la mezcla con gran rapidez y se compensan las pérdidas de disolvente tal como se ha expuesto en el Ejemplo 18. Se diluye la mezcla hasta la viscosidad de una tinta de imprenta con otra cantidad de tolueno, mientras se agita con rapidez moderada. Con esta tinta de imprenta, azul, se obtienen sobre
- 20.
- 25.

317621



papel impresiones azules intensas. El examen con el microscopio revela una dispersión muy buena.

E J E M P L O 20

5. 100 partes de un polimerizado granuloso de cloruro de vinilo, con un índice K de 55 (según Fikentscher), y una mezcla estabilizadora a base de jabón de bario y cadmio del corriente en el comercio, de un estabilizador apóxico y de un agente quelador de fosfato, en la proporción de 3:1:1 partes, se laminan en blando, a 150 - 160°, en una calandria de dos cilindros, hasta que se origina una cinta continua. Se introducen en la mezcla 0,3 partes de la preparación pigmentaria roja preparada según el Ejemplo 14 y se prosigue el tratamiento mecánico durante 60 segundos más.
- 10.
15. Se obtiene un producto teñido de rojo, completamente exento de manchas de color y con una intensidad máxima de colorido.

E J E M P L O 21

20. En una calandria de dos cilindros se laminan en blando conjuntamente, a 170 - 180°, 100 partes de un terpolimerizado a base de acrilonitrilo, butadieno y estireno, con un punto de reblandecimiento de 98,5 a 30° de deflexión (según B.S. 2782, parte 102 C, 1956), y 1 parte de un lubricante que contiene un derivado de ácido esteárico,
25. hasta que se ha originado una cinta continua. Luego

317621

- 35 -



- se añaden 0,3 partes de la preparación pigmentaria violeta obtenida según el Ejemplo 16 y se prosigue la elaboración mecánica durante unos 60 segundos. Se obtiene un producto teñido de violeta, que no presenta ya nada de pigmento sin dispersar y que tiene una intensidad máxima de colorido.
- 5.

E J E M P L O 22

- 100 partes de un poliestireno de fines múltiples de los corrientes en el comercio, con un peso molecular medio de 140.000 y un índice K de 70 (según Fikentscher) se laminan en blando en una calandria de dos cilindros, a 165-175°, hasta que se ha producido una cinta continua. Se introducen en la mezcla 0,3 partes de la preparación pigmentaria verde obtenida según el Ejemplo 17 y se prosigue la elaboración mecánica durante unos 60 segundos todavía. Luego se retira de la máquina el material, se le enfría, se le desmenuza y se le moldea, en fundición inyectada, a temperatura de 250°. Se obtienen productos teñidos de verde que están completamente exentos de pigmento sin dispersar y que presentan la máxima intensidad de colorido.
- 15.
- 20.

- - - - -



N O T A

317621

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, invocándose los derechos de prioridad para España por lo que respecta al contenido de la patente británica nº 45474/64 del 7 de noviembre de 1964.

5. 1. Procedimiento para componer una preparación de pigmentos, caracterizado por:
 - a) mezclarse una pasta acuosa de pigmento, en la que el tamaño de las partículas pigmentarias se halla entre 0,02 y 1,0 micra, con una dispersión acuosa de un copolimerizado de emulsión a base de estireno y un acrilato o metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquílico contiene de 1 a 12 átomos de carbono y las partículas de copolimerizado presentan un tamaño de 0,02 a 1,0 micra,
 10. b) coagularse la mezcla obtenida, a temperatura entre la ambiente y la del punto de ebullición de la mezcla,
 15. c) separarse del coagulado la fase acuosa y
 - d) secarse, y eventualmente pulverizarse, la materia sólida. así obtenida.
20. 2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un copolimerizado de emulsión a base de estireno y un acrilato o metacrilato de alquilo inferior o sus mezclas.



3. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse un copolimerizado de emulsión a base de estireno y acrilato de etilo.

4. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un copolimerizado de emulsión, conforme con las reivindicaciones 2 y 3, que tiene un punto de reblandecimiento en el intervalo de temperaturas de los 65 a los 150°C y una viscosidad de 2 a 10 centipoises, determinada en una solución al 10% de metiletilcencna.

5. Procedimiento para componer una preparación de pigmentos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de Septiembre 1965

p.a. JAINÉ ISERN