



PATENTE DE INVENCION

=====
Le A 9045-Sp.
=====

318538

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS
INORGANICOS FACILMENTE DISPERSABLES".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en :
LEVERKUSEN-BAYERWERK, Alemania.

La presente invención se refiere a pig-
mentos fácilmente dispersables en medios orgánicos.
La distribución homogénea de sólidos en un medio
líquido a menudo causa grandes dificultades, parti-
5. cularmente en los casos, en los cuales la superficie



- de las sustancias sólidas no es humectada o es muy poco humectada por el líquido. Por ello, por ejemplo en la industria de pinturas, materiales sintéticos y cintas magnetofónicas, este problema de distribución juega un papel esencial, en vista de que las propiedades de los productos fabricados, en cuanto a matiz, superficie y otras propiedades físicas, respectivamente físico-químicas se refiere, dependen del grado alcanzado de la distribución de las sustancias sólidas empleadas en el medio receptor.
- 5.
- 10.
- En la preparación de dispersiones han de aplicarse fuerzas mecánicas, en parte considerables -procedimientos de molimiento y se separación de larga duración- que pueden reducirse tan solo parcialmente por la adición de dispersantes. Además, es deseado impartir a las dispersiones terminadas una duración en lo posible ilimitada, en vista de que en una disgregación en la regla ocurre una nueva formación de aglomerados.
- 15.
- 20.
- Ya se ha propuesto modificar la superficie de los sólidos a dispersar mediante un envolvimiento con sustancias orgánicas o inorgánicas, de tal modo que, por un lado, se consigue una buena humectación por el respectivo medio líquido y que, por otro lado, se logra una disminución de las fuerzas intermoleculares entre las partículas de los sólidos.
- 25.
- 30.
- La presente invención se refiere a pigmentos inorgánicos fácilmente dispersables que contienen una sustancia superficialmente activa caracterizados porque la sustancia superficialmente activa consta



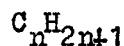
de un diéster del ácido ortofosfórico.

Los ésteres a aplicar, de acuerdo con la invención, tienen la fórmula general:



10. en la cual R^1 y R^2 representan miembros, tanto iguales, como distintos del grupo consistente en restos alquilo, cicloalquilo y arilo, restos alquilo, cicloalquilo y arilo substituídos por halógeno, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, alquilo, alcoxi y polialcoxi, y restos polialcoxi y polioli.

15. A continuación se citarán algunos ejemplos de los diésteres del ácido orto-fosfórico, respectivamente de los substituyentes R^1 y R^2 . Los diésteres pueden contener restos alquilo de la fórmula general:



20. con 1 hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente con 2 hasta 12 átomos de carbono. La cadena alquilo puede estar ramificada o no. La ligadura de éster puede partir de un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

25. Ejemplos de los grupos alquilo aplicables son: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, isohexilo, n-heptilo, isohexptilo, n-octilo, isooctilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, etc.

Esteres alquílicos de una eficacia particu-

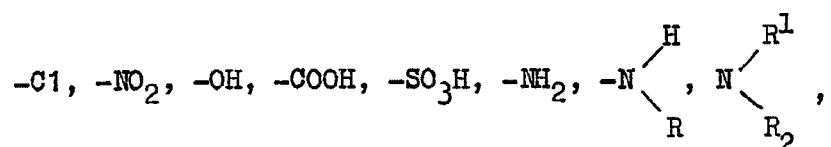


- larmente buena son los ésteres normales e isómeros de ácido dialquilmfosfórico con 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, ésteres dibutílico, diamílico, dihexílico, diheptílico, dioctílico, así como ésteres que contienen alquilos desiguales con 3 a 12 átomos de carbono combinados en una molécula de éster, por ejemplo ésteres con un resto propilo combinado con un resto pentilo hasta dodecilo, ésteres con un resto butilo combinado con un resto pentilo hasta decilo, ésteres con un resto pentilo y un resto hexilo o heptilo u octilo y ésteres con un resto hexilo y un resto heptilo u octilo.

- Restos cicloalquilo, respectivamente arilo, pueden ser, por ejemplo, restos ciclohexilo, fenilo, xilenilo, cresilo, bencilo y furfurilo.

- De buena eficacia son también los ésteres de ácido fosfórico con una combinación de grupos alquílicos y cíclicos en una molécula de éster: un resto ciclohexilo combinado con un resto propilo, butilo o fenilo; un resto bencilo combinado con un resto propilo, butilo, pentilo o hexilo; y un resto fenilo combinado con un resto propilo hasta octilo.

- Además, como componentes de éster pueden aplicarse productos de sustitución de grupos alquilo, arilo y cicloalquilo. Como substituyentes pueden figurar:



318538

- 5 -



grupos alcoxi $C_nH_{2n+1}-O-$, siendo n un número de 2 a 4, grupos poli-alcoxi $-(C_nH_{2n}-O)_xH$, siendo n un número de 2 a 4 y x un número de 2 a 40, así como alquilos C_nH_{2n+1} , siendo n un número de 1 a 4.

5. Como componentes de éster ulteriores entran en consideración grupos polialcoxi de la fórmula general:
 $-(C_nH_{2n}-O)_xH$, en la cual n y x son números enteros superiores a 2 e iguales a 2. Son preferidos los
10. grupos polietoxi de la fórmula $-(CH_2-CH_2-O)_nH$, siendo n un número de 2 a 40, y grupos poliisopropoxi de la fórmula $-(CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-O)_nH$, siendo n un número de 2 a 30.
15. En el caso dado pueden aplicarse también diésteres de alcoholes bi o polivalentes, en los cuales cada vez uno o varios grupos hidroxilo de un poliol están esterificados con una o varias moléculas de ácido fosfórico. Como polioles pueden emplearse, por ejemplo, glicoles, trimetilolpropanos, penta-
20. critrita, así como pentosas y hexosas..
25. Con los citados diésteres del ácido ortofosfórico puede ejercerse una influencia muy favorable sobre la susceptibilidad de dispersión de sustancias pulverulentas inorgánicas, preferiblemente de pigmentos blancos y de color, tales como TiO_2 , sulfuro de zinc, óxidos de hierro, así como todos los demás pigmentos de color conteniendo Cr, Pb, Cu, Mn, etc.; además también ferromagnéticos en base a óxidos de hierro y de cromo. No solamente llega a
30. mejorarse considerablemente la susceptibilidad de



humectación de los pigmentos, de modo que la producción de dispersiones homogéneas deja de causar dificultades algunas, sino que también es sorprendentemente grande la estabilidad de las dispersiones obtenidas.

5.

El procedimiento de envolvimiento puede realizarse durante o después de la producción de los pigmentos. El tratamiento superficial puede proceder por vía de una fase auxiliar líquida. Para ello, el

10.

pigmento a tratar o su torta húmeda de filtración es suspendido en agua o un líquido orgánico. A esta dispersión se agrega el éster de ácido fosfórico en forma pura o en solución o emulsionado en un líquido

15.

auxiliar. Por lo general, son empleadas suspensiones de pigmentos, respectivamente pastas, con un contenido de un 10% hasta un 60% por peso de sustancia sólida.

20.

La suspensión es sometida, según la concentración a un tratamiento apropiado de agitación y/o molimiento. En el mismo se elige la temperatura entre 10° y 90°C, preferiblemente entre 30° y 70°C. Los límites del margen pH admisible dependen de la resistencia del respectivo éster a la hidrólisis; puede elegirse un valor pH entre 2 y 11, preferiblemente

25.

entre 5 y 8.

30.

La duración del tratamiento depende de la intensidad de la agitación, respectivamente del molimiento y, en el caso de una mezcla íntima, es de 5 a 20 minutos. El secamiento del residuo sólido no debe hacerse a una temperatura superior a 200°C;

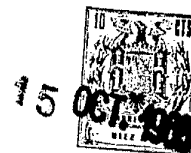


preferiblemente se seca a una temperatura de hasta 170°C. En el caso dado, el producto secado subsiguientemente puede ser molido todavía.

5. Sin embargo, el envolvimiento puede efectuarse también de tal manera que mezclado se agrega el éster directamente, disuelto o emulsionado a la sustancia sólida a tratar, mientras que un molimiento apropiado se realiza, por ejemplo, en un molino de púas, de bolas, de cilindros o de chorro de vapor.
10. Una posibilidad ulterior de realizar el envolvimiento, consiste en mezclar el éster con la sustancia sólida en su forma de torta de filtración mediante una operación de amasar. A continuación se seca y eventualmente se muele.
15. El procedimiento de envolvimiento puede llevarse a cabo también antes de un tratamiento superficial ulterior o durante tal tratamiento superficial ulterior del pigmento o aditamento, por ejemplo, por precipitación sobre el mismo de compuestos difícilmente solubles, tales como hidróxidos :
 $\sqrt{Al(OH)_3, Mg(OH)_2, Zn(OH)_2}$, óxidos $\sqrt{SiO_2, TiO_2}$ y otros $\sqrt{AlPO_4}$. En ésto, la presencia de sales solubles no molesta.
20. La cantidad de un éster de ácido fosfórico, según la invención, que se aplica para el envolvimiento, está entre un 0,02% y un 10% por peso, preferiblemente entre un 0,1 % y un 4 % por peso, calculado sobre la sustancia sólida a tratar.
25. El tratamiento superficial de dióxido de titanio, de particular importancia como pigmento y
- 30.

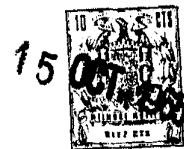
318538

- 8 -



aditamento en la industria de pinturas y de materiales sintéticos, se describe ahora detalladamente a título de ejemplo.

5. El TiO_2 obtenido, según el procedimiento de hidrólisis de sulfato o cloruro o según el procedimiento de combustión de $TiCl_4$, en forma de rutilo o anatasa, puede ser tratado con los ésteres, según la invención, durante distintas etapas de su procedimiento de producción.
10. Después de varias etapas preliminares se obtiene, por ejemplo, un refractario de horno que es molido y clasificado. El material fino es sometido a un tratamiento posterior inorgánico que puede consistir en precipitarse sobre el mismo, por
15. ejemplo, $Al(OH)_3$, SiO_2 , TiO_2 . Este tratamiento posterior procede en una suspensión con aproximadamente un 20 % por peso de sustancia sólida a $60^{\circ}C$ bajo intensiva agitación. Ya antes de la precipitación, durante la misma o inmediatamente después de la misma puede efectuarse la adición del
20. deseado éster de ácido fosfórico al fango blanco. El fango es ahora filtrado sobre un filtro giratorio y es lavado simultáneamente. La masa de filtración de este primer filtro giratorio vuelve a macerarse
25. con agua y, después de una buena agitación, se la suministra a un segundo filtro giratorio. Durante esta maceración se tiene la segunda posibilidad de la adición del éster de ácido fosfórico. La segunda masa de filtración vuelve a lavarse y entonces se
30. seca a $140^{\circ}C$ hasta $170^{\circ}C$. La segunda masa de filtra-



ción, con un contenido de substancia sólida de aproximadamente un 60 % por peso, puede ser mezclada con la substancia tensoactiva, según el invento, también mediante una operación de amasar.

5. Después del secamiento usual, la masa es molida en un molino de chorro de vapor. Inmediatamente antes del molimiento, la substancia de tratamiento posterior puede ser pulverizada en forma adecuada sobre la masa seca, moliéndose previamente el pigmento, por ejemplo, en un molino de púas. Finalmente, el éster de ácido fosfórico puede ser agregado también a la molienda o al vapor inmediatamente antes de su introducción en el molino de chorro.
10. Un refractario de horno de TiO_2 , molido o no, que ha de ser incorporado, sin tratamiento inorgánico ulterior, en un material sintético, puede ser mezclado con un diéster del ácido orto-fosfórico durante un molimiento adecuado, por ejemplo, con un molino de cilindros, de bolas o basculante. Un segundo molimiento, por ejemplo, en el molino de chorro de vapor no ha de seguir indispensablemente.
15. El comportamiento de dispersión especialmente del TiO_2 se examinó en un medio orgánico, en la llamada prueba en el disolvedor (dissolver). La dispersión procede mediante un disco que tangencialmente está provisto de dientes, en una mezcla de aglutinante-disolvente altamente viscosa de un 65 % por peso de una resina alquídica (una resina alquídica modificada con aceite de soya, de elevado
- 20.
- 25.
- 30.

318538

- 10 -



5. contenido de aceite, contenido de aceite 65 %, anhídrido de ácido ftálico 26 %, aceite de soya 63 %) en bencina de comprobación. Como recipiente se emplea un vaso de vidrio de 65 mm. de diámetro interior. El disco tiene un diámetro de 40 mm. La distancia entre el disco y el fondo del vaso es de 10 mm.

10. 100 partes por peso de la citada solución de aglutinante son aplicadas y son agitadas con 168 g de pigmento dentro de 5 minutos con un número de revoluciones de 1000 a 1500 r.p.m. como para formar una pasta; luego se agita durante 5 minutos a 5.000 r.p.m., calentándose la pasta hasta aproximadamente 60°C. De esta preparación se diluyen ahora
15. 134 g de pasta con 25 g de bencina de comprobación ($\rho = 0,78 \text{ g/cm}^3$). Después de la adición de un secante (Co, Mn, naftenato de plomo 1:2 en xilol) se prepara una capa de laca sobre una placa de vidrio. La película seca es examinada visualmente en cuanto
20. al número de aglomerados no dispersados y es evaluada en base a valores standard con las notas 1 a 6. Tanto más alta la nota, tanto peor es la dispersión.

EJEMPLO 1 -

25. Una suspensión acuosa de dióxido de titanio con un 20 % por peso de TiO_2 del tipo de rutilo, se envolvió con óxidos, respectivamente hidróxidos de titanio, aluminio y silicio. A esta suspensión se agregó un 0,5 % de ácido dioctilfosfórico bajo agitación a 60°C y a un valor pH
- 30.



- de 6,5 a 7. Se siguió agitando durante 30 minutos, luego se filtró, se lavó y se secó a 150°C. Subsiguientemente el pigmento fué molido en un molino de chorro de vapor. La eficacia de este tratamiento se examinó con la prueba anteriormente descrita.
- 5.

- El pigmento TiO_2 tratado con ácido dioctilfosfórico dió una película de laca con pocas partículas de tamaños excesivos y tuvo que evaluarse con la Nota 1. El pigmento no tratado obtuvo en igual prueba la Nota 5, en vista de que un gran número de puntos mostró una mala dispersión.
- 10.

EJEMPLO 2 -

- 20 Kg. de una pasta acuosa del pigmento TiO_2 con un contenido de sustancia sólida de un 60 % por peso fueron introducidos en una amasadora y elaborados en una masa flúida. Bajo un amasamiento ulterior en 15 minutos se agregaron 30 g de ácido dibutilfosfórico, correspondientes a un 0,25 % por peso, calculado sobre el TiO_2 . Se continuó amasando todavía durante una hora y media. Luego se secó el pigmento a 150°C y se le sometió a un molimiento en un molino de chorro de vapor. El examen de este pigmento, según el mismo método que en el Ejemplo 1, dió la Nota 1, mientras que el pigmento no tratado tuvo que ser evaluado con la Nota 5.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLOS 3 a 5 -

- Se procedió como en el Ejemplo 2. En lugar del éster de ácido dibutilfosfórico, se agregó en cada caso un 0,5 % por peso, calculado sobre el
- 30.

318538

- 12 -



15 OCT. 1955

TiO₂, de los siguientes diésteres del ácido fosfórico:

Ejem- plo.	Diéster	Conducta de dispersión en resina alquídica (Prueba de disolvente)
5.		
3	fosfato dietílico	1
4	fosfato di-n-amílico	2
5	fosfato di-n-hexílico	2

10.

EJEMPLO 6 -

Este ejemplo muestra el mejoramiento de la dispersabilidad de óxidos de cromo por tratamiento con ésteres de ácidos di-organo-fosfóricos.

15.

Torta de filtración de óxido de cromo, tal como se forma en un filtro giratorio en un procedimiento conocido de producción de óxidos de cromo, se ajustó con agua a un contenido de sustancia sólida de un 40 % por peso y se mezcló bajo agitación intensiva con un 0,5 % por peso de fosfato

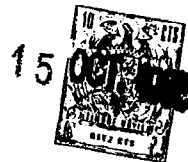
20.

diocílico. Se siguió agitando durante 10 minutos y entonces se secó la pasta de pigmento a 120°C. La torta de filtración tuvo una textura blanda y pudo ser aplastada fácilmente. El examen de la dispersabilidad en un aglutinante para laca procedió por frotación en un molino basculante de bolas y por determinación de la resultante fineza de molimiento. La molienda estaba compuesta como sigue:

25.

30.

2 partes por peso de pigmento de óxido de cromo,



5. 3 partes por peso de una resina alquílica de elevado contenido en aceite (resina alquílica modificada con aceite de soya, anhídrido de ácido ftálico 26 %, aceite de soya 63 %) al 50 % en bencina de comprobación.

10. Después de iguales intervalos de tiempo se determinaron los valores de grindómetro, tanto de una prueba tratada, como también de una prueba no tratada. Según las finezas de molimiento así determinadas, la prueba tratada con fosfato dietílico tiene una rapidez de dispersión dos veces mayor que la prueba no tratada.

EJEMPLO 7 -

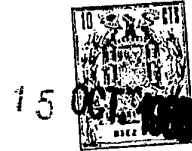
15. Torta de filtración formada, en un filtro giratorio, de un óxido de hierro amarillo producido, según un procedimiento en sí conocido, se ajustó con agua a un contenido de substancia sólida de un 20 % por peso y se mezcló a 60°C. bajo fuerte agitación con un 0,5 % por peso de fosfato dibutílico. Se siguió agitando durante 20. 2 horas, se filtró y se secó a 120°C.

El examen de la dispersabilidad procedió como en el Ejemplo 6. Se eligió la siguiente composición de molienda:

25. 2 partes por peso de pigmento de óxido de hierro,

30. 4,5 partes por peso de una resina alquílica de elevado contenido de aceite (resina alquílica modificada con aceite de soya, anhídrido de ácido ftálico 26 %, aceite de soya 63 %) al 50 %

318538 - 14 -



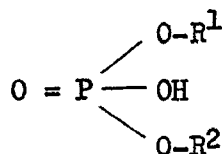
en bencina de comprobación.

Según los valores de grindómetro, la relación de la rapidez de dispersión de la prueba tratada a aquella de la prueba no tratada es de 4 : 1.

- N O T A -

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 15 de Octubre de 1964, bajo el N^o F 44.231 IVa/22f, acciéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS INORGANICOS FACILMENTE DISPERSABLES"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Procedimiento para la preparación de pigmentos inorgánicos fácilmente dispersables, que contienen una substancia superficialmente activa, caracterizado porque se mezcla un miembro del grupo consistente en dióxido de titanio, sulfuro de zinc, óxido de hierro, hidróxido de hierro, óxido de cromo con un diester del ácido orto-fosfórico, como sustancia superficialmente activa, de

fórmula:



5. en la cual R^1 y R^2 representan miembros, tanto iguales como distintos, del grupo consistente en restos alquilo, cicloalquilo y arilo sustituidos por halógeno, $-NO$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR^2$, alquilo, alcoxi y polialcoxi o representan miembros del grupo consistente en restos alquilo con dos a doce átomos de carbono, restos ciclohexilo y restos bencilo.

10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el diéster del ácido ortofosfórico entra en la proporción de 0,01% hasta un 10% por peso, preferiblemente en cantidades de un 0,05% hasta un 4% por peso, calculado sobre el pigmento.

15. 3ª.- Procedimiento para la preparación de pigmentos inorgánicos fácilmente dispersables; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

15 OCT. 1966

FABRIKEN BAYER

AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz