

353654

PATENTE DE INVENCION

Ref: I.C.I. Case Z/PV.21038.

Memoria Descriptiva [8



sobre:

"Procedimiento para la obtención de dispersiones de partículas de colorante en un líquido orgánico".

=====

Solicitante

BALM Paints Limited, entidad australiana, residente en 1 Nicholson Street, Melbourne C.2., Australia.

=====

Este invento se refiere a dispersiones de colorantes en líquidos orgánicos y a agentes desfloculantes polímeros para utilización en tales dispersiones.

5. Las dispersiones de colorantes en un medio or



gánico líquido comprenden soluciones o dispersiones de polímero pelicolígeno y se utilizan como pinturas, lacas y tintas para imprimir. Una característica deseable de estas composiciones es que se desfloculen las partículas del colorante; o sea, que las partículas existan como partículas disgregadas individuales en el medio orgánico líquido y no se junten entre sí formando agregados.

- 5.
10. Se sabe que cuando se dispersan colorantes en muchos de los medios comunes de dispersión, se forman suspensiones en las que se puede detectar un cierto grado de formación de agregados de partículas del colorante. Ciertos materiales, como por ejemplo la lecitina de soja y los jabones metálicos de ácidos grasos, han sido
15. propuestos como aditivos para limitar la floculación del colorante, pero todavía hay muchos otros medios, en particular las soluciones de polímeros mixtos de adición, en los que no se pueden preparar dispersiones satisfactoriamente desfloculadas de colorante. Por ejemplo, el
20. colorante de dióxido de titanio forma una dispersión muy floculada en una solución de metacrilato de polimetilo. Asimismo, los colorantes azules y verdes de ftalocianina no se desfloculan fácilmente cuando se dispersan en las soluciones más comunes de polímero mixto de adición peli
25. culígeno.

Hemos descubierto que ciertos materiales polímeros que proporcionan grupos de sulfo-betaina y que tienen las características particulares de composición definidas más adelante son inesperadamente eficaces como

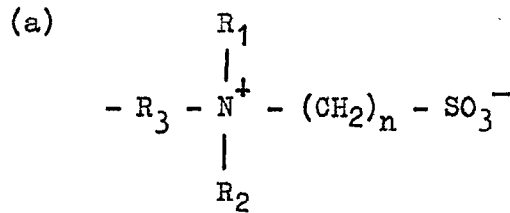
30. agentes desfloculantes de colorantes.



8 MAY, 1968

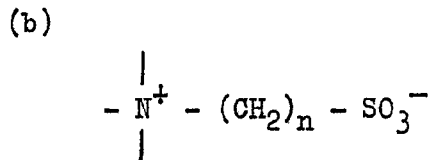
Según el presente invento proporcionamos una dispersión de partículas de colorante en un líquido orgánico en presencia de un agente desfloculante polímero para las partículas, cuyo agente desfloculante es un polímero mixto de adición soluble de un monómero α, β -etilénicamente no saturado y que comprende grupos de sulfo-betaina elegidos de las estructuras.

5.



en la que R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, dentro de la molécula, son grupos alquilos o alcarilos, R_3 es un grupo de átomos enlazados de un modo covalente que unen el grupo de sulfo-betaina a la molécula del polímero y n es 1-6, y

10.



en la que N es un átomo de nitrógeno terciario que forma parte de una estructura de anillo y n es 1-6, y que se caracteriza además porque el peso por molécula del polímero de nitrógeno de amonio cuaternario provista por dichos grupos de sulfo-betaina está relacionado con el parámetro de solubilidad del líquido orgánico según la tabla que sigue:

15.



8 MAY. 1968

Parámetro de Solubilidad del Líquido Orgánico	Porcentaje en Peso de Nitrógeno	
	Límites	Escala Preferida
7,8 - 8,7	0,1 - 4,0	0,4 - 2,5
8,7 - 9,2	0,05- 2,5	0,2 - 1,5
9,2 - 9,6	0,03- 1,5	0,15- 1,0

Es preferible en particular que los grupos de sulfobetaina tengan una estructura según (b) anterior puesto que hemos descubierto que los polímeros mixtos solubles de adición que contienen dichas estructuras son agentes desfloculantes más eficaces que aquellos polímeros mixtos que contienen la misma proporción de grupos de sulfo-betaina según la estructura (a). Es preferible que en la estructura (b) n sea igual a 3-4.

El peso molecular de los agentes desfloculantes polímeros del invento se halla comprendido entre 2.000 y 500.000, preferiblemente entre 5.000 y 150.000.

Por parámetro de solubilidad del líquido orgánico se entiende un parámetro relacionado con la densidad de energía cohesiva del líquido, que depende de la polaridad del líquido y lo describe, por ejemplo, Hughes L.J. y Brett G:E. en la publicación "Journal of Applied Polymer Science, V, (15), 337-348, (1.961).

La naturaleza del agente desfloculante polímero está determinada por el requisito de que deberá ser soluble en el líquido orgánico de la dispersión y proporciona también, en la concentración estipulada, los grupos de sulfo-betaina de los tipos anteriormente mencionados. Conseguimos esto mediante el empleo de polímeros



8 MAY. 1933

mixtos de adición que comprenden dos tipos de monómero α , β -etilénicamente no saturado de uno de los cuales se derivan los grupos de sulfobetaina, confiriendo el otro al polímero solubilidad en el líquido.

5. Los grupos de sulfo-betaina pueden proporcionarse, por ejemplo, mediante el uso de un monómero mixto de una amina terciaria no saturada que en ulterior reacción con una alcanosultona, v.g., 1,2-etanosultona y 1,3-propanosultona, da estructuras del tipo (a) arriba descrito. Las
10. estructuras preferidas son aquellas en las que R_1 y R_2 son grupos metilos, etilos o propilos. Las aminas no saturadas idóneas son, por ejemplo, el acrilato y metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato y metacrilato de dietilaminoetilo y acrilato y metacrilato de dimetilaminopropilo.
15. De preferencia la amina es un derivado vinílico de amina terciaria cíclica que produzca grupos de sulfobetaina del tipo (b) arriba descrito en el que el átomo de nitrógeno terciario forma parte de una estructura en anillo que contiene un solo átomo de nitrógeno. Las aminas
20. particularmente efectivas y preferidas de este tipo son la 2-vinil piridina y 4-vinil piridina.
25. Descrito de una forma general, el monómero que confiere solubilidad del polímero en el líquido orgánico será un derivado polimerizable de etileno en el que al menos un átomo de hidrógeno del etileno se reemplaza por un sustituyente que sea soluble en el líquido per se. El grado hasta el cual un sustituyente es disuelto por cualquier líquido orgánico en particular dependerá de la naturaleza
30. y concentración de cualesquiera grupos polares unidos al



8 MAY. 1968

mismo. En general, si el sustituyente es de polaridad similar a la del líquido, será soluble en el líquido. El sustituyente y el líquido tendrán parámetros de solubilidad coincidentes.

5. Por ejemplo, cuando el líquido orgánico es esencialmente hidrocarburo alifático por naturaleza, el sustituyente deberá ser también un hidrocarburo alifático. Cuando el líquido orgánico contiene sensibles cantidades de líquidos polares, por ejemplo éteres, ésteres, cetonas y alcoholes etéreos, el sustituyente deberá contener grupos polares similares. En la misma molécula del polímero puede haber presente más de un tipo de sustituyente, ampliando así los límites del parámetro de solubilidad de los líquidos en los que es soluble el agente desfloculante.
- 10.
- 15.

- Para obtener los mejores resultados, hemos descubierto que cuando el líquido orgánico es esencialmente alifático por naturaleza, los sustituyentes preferidos son cadenas alquílicas que contienen 7-18 átomos de carbono. Para líquidos que sean esencialmente aromáticos por naturaleza, los sustituyentes preferidos con cadenas alquílicas que contienen de 2 a 12 átomos de carbono. Cuando el líquido orgánico es esencialmente polar, los sustituyentes preferidos, teniendo en cuenta los parámetros de solubilidad de los líquidos, se eligen de grupos alquilarilos que contienen 7-9 átomos de carbono, grupos etoxi, grupos propoxi y cadenas de polietilenglicol con un peso molecular inferior a 1.000. El monómero puede contener también un grupo de átomos de conexión, por ejemplo un enlace de éster, enlazando
- 20.
- 25.
- 30.



de una forma covalente el sustituyente al residuo de etileno.

5. El monómero polimerizable apropiado será entonces el etileno sustituido que lleva el grupo sustituyente apropiado. Así, los monómeros idóneos para conferir solubilidad son, por ejemplo: metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de octadecilo, estireno, acrilato y metacrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-fenoxietilo y metacrilato de polietilenglicol.

10. El agente desfloculante puede comprender una pequeña proporción de otros monómeros polimerizables, v. g., metacrilato de β -hidroxipropilo, ácido acrílico y ácido metacrílico en el supuesto que se limite de tal forma su concentración que el agente desfloculante permanezca soluble en el líquido orgánico.

15. El agente desfloculante se prepara a partir de monómeros no saturados elegidos empleando iniciadores corrientes de polimerización de adición, agentes de transferencia de cadena y técnicas que comprenden, por ejemplo, introducción transversal de monómeros. Es conveniente realizar la polimerización en presencia de un disolvente para el polímero.

20. La naturaleza del colorante a emplear en la dispersión no es un factor crítico, citándose como ejemplos de materiales idóneos los que siguen:

Colorantes inorgánicos, v.g., dióxido de titanio, óxidos y óxidos hidratados de cromatos de hierro y plomo;

30. Colorantes extensores, v.g., baritas, sílice, carbonato cálcico y los silicatos de aluminio; y



Colorantes orgánicos, v.g., rojos y amarillos de toluidina, sales metálicas de ácido β -oxinaftoico y azules y verdes de ftalocianina.

5. Las dispersiones se preparan mezclando entre sí, preferiblemente con agitador mecánico de gran velocidad, el colorante, el líquido orgánico y el agente desfloculante. La concentración máxima de agente desfloculante que se ha de emplear no es un factor crítico, aunque por razones de economía es conveniente emplear una cantidad
10. en exceso a la necesaria, para una aplicación particular. La concentración mínima se halla relacionada, al menos en parte al área de superficie específica del colorante. Nosotros preferimos determinar la cantidad real de agente desfloculante a emplear en un sistema particular
15. de colorante/líquido orgánico utilizando el valor de rendimiento de la dispersión como medida del grado de desfloculación. Los sistemas totalmente desfloculados, tienen un valor cero de cesión. Se añaden progresivamente cantidades de agente al sistema y se verifica el
20. valor de cesión hasta alcanzar el nivel deseado. El invento no queda limitado a la preparación de dispersiones que tengan un valor cero de cesión puesto que para algunos fines puede que no sea necesario o económico preparar un sistema totalmente desfloculado.
25. En la práctica hemos averiguado que la cantidad de agente desfloculante necesaria para producir dispersiones satisfactorias es la comprendida entre 0,01 g y 0,05 g de agente desfloculante sólido por cada 10 metros cuadrados de superficie de colorante. Las áreas de superficie de algunos colorantes típicos, expresadas en
- 30.



metros cuadrados por gramo, son por ejemplo:

Baritas	0,6
Carbonato cálcico	2-6
Oxido de hierro rojo	6-16
Cromo de plomo	7-9
Dióxido de titanio	10
Amarillo de toluidina	15
Amarillo de óxido de hierro hidratado	16
Tomero rojo de toluidina	16,3
Rubina de litol	26
Verde de ftalocianina	57
Azul de ftalocianina	79

Las áreas de superficie específicas dependerán, como es lógico, del diámetro de partícula y distribución del tamaño de partícula de los colorantes. Los ejemplos anteriores son todos colorantes comerciales para pinturas con diámetros medios de partícula del orden de 1-2 micras para los colorantes orgánicos y del orden de 15-20 micras para los colorantes extensores.

Las dispersiones de este invento tienen uso, por ejemplo, como bases colorantes concentradas para pinturas y tintas para imprimir. Para esta aplicación nosotros preferimos emplear agentes desfloculantes en los que la concentración de grupos de sulfo-betaina se halle comprendida entre nuestros límites de preferencia y especialmente en concentraciones que se aproximen al límite superior de nuestra escala preferida. Una ventaja particular de nuestro invento radica en el hecho de que estos agentes



8 MAY 1968

- desfloculantes son aceptados normalmente por una amplia gama de vehículos peliculógenos proporcionando de este modo bases colorantes desusadamente versátiles. Es decir, ofrecen una ruta conveniente a la preparación de dispersiones de colorante desfloculado en soluciones de polímeros de adición en líquidos orgánicos, por ejemplo.
- 5.

- En otra modalidad de nuestro invento, el agente desfloculante puede proporcionar por si mismo el total o parte del polímero peliculógeno de una pintura. Osea, una dispersión de colorante en un líquido orgánico y agente desfloculante, en presencia de una pequeña proporción de polímero peliculógeno adicional si así se desea, cuando se aplica como una película a un substrato y se deja secar al aire, forma sobre el substrato una capa decorativa coherente y/o protectora. Para esta aplicación hemos descubierto que es preferible emplear bajas concentraciones, v.g., próximas al límite inferior de concentración, de grupos de sulfo-betaina en el agente desfloculante, el cual se usa de por sí en la dispersión en proporciones relativamente elevadas. Por ejemplo, la concentración de volumen de colorante basada en el total de sólidos de la dispersión puede ser del 8 al 25 %.
- 10.
- 15.
- 20.

- A continuación se ilustra el invento mediante los ejemplos que siguen en los que todas las partes se exponen en peso.
- 25.

Ejemplos 1-6

- Los ejemplos 1-6 ilustran la preparación de agentes desfloculantes de colorante por el procedimiento del invento. En cada uno de estos ejemplos se copolimerizó metacrilato de dimetilaminoetilo con un éster alquilo de
- 30.



ácido acrílico o metacrílico como monómero mixto y después se hizo reaccionar con propano sultona para dar un polímero mixto que contenía grupos de sulfo-betaina.

La fórmula de copolimerización se da en la Tabla

5. 1. En cada ejemplo se cargaron 178 partes de xileno y etilmetilcetona en la proporción expuesta en la Tabla 1 como Etapa A, en un recipiente de reacción equipado con un condensador, un agitador, un termómetro y embudo de separación para añadir más líquido. Después de calentar esta carga de la Etapa A a reflujo, se añadió al matraz la Etapa B consistente en una mezcla de 100 partes de monómeros en la proporción dada en la Tabla 1 y 1,4 partes de azodiisobutironitrilo disuelto en 20,1 partes de etilmetilcetona desde el embudo de separación, de una forma continua durante un período de seis horas. Después de refluir el contenido del recipiente de reacción por espacio de dos horas más, se separaron 100 partes de condensado de reflujo de la solución y se añadió xileno simultáneamente para mantener un peso aproximadamente constante de la solución.
- 10.
- 15.
- 20.

La preparación de los agentes desfloculantes expuestos como Ejemplos 1 y 6 difieren de los Ejemplos 2, 3, 4 y 5 en que el azodiisobutironitrilo no se disolvió inicialmente en etilmetilcetona, sino que se disolvió directamente en los monómeros. En el ejemplo 6, después de la polimerización, se omitió el citado proceso de separación.

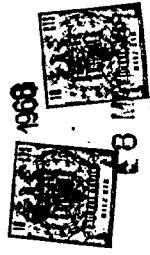
- 25.
30. Para formar el derivado de sulfo-betaina de las unidades de metacrilato de dimetilaminoetilo se añadió la cantidad de propano sultona dada en la Tabla 1. Se man

18 MAY. 1960



tuvo la temperatura a 80°C durante tres horas más. Después de haberse enfriado la solución así obtenida, se determinó el contenido de sólidos, que también se indica en la Tabla 1.

5. Las soluciones de agentes desfloculantes polímeros obtenidas como ejemplos 1-6 se denominarán Agentes Desfloculantes A-F respectivamente. En la Tabla 1 se indica la cantidad de grupos de sulfo-betaina en cada uno de los agentes desfloculantes, expresada como el porcentaje de N en peso basado en el peso del polímero mixto no volátil.
10. Estos valores se han calculado partiendo de las cantidades relativas de los monómeros empleados en la copolimerización.



T A B L A I

Cantidades empleadas en la copolimerización

Ejemplo	Monómero mixto	Etapa A		Etapa B			Etapa C		Porcentaje en peso de sólidos	Porcentaje de N en polímero mixto no volátil	Agente de dispersión
		Xileno	Etilmetil cetona	Monómero mixto	DMAEMA	ADIB	Metilmetil cetona	Propano sulfónico			
1	Metacrilato de Laurilo	100.0	100.0	90.0	10.0	1.4	0.0	7.8	32.9	0.89	A
2	Metacrilato de Laurilo	99.0	79.0	70.0	30.0	1.4	20.1	23.0	20.1	2.68	B
3	Hexilacrilato de 2-etilo	99.0	79.0	95.0	5.0	1.4	20.1	4.1	34.6	0.45	C
4	Hexilacrilato de 2-etilo	99.0	79.0	90.0	10.0	1.4	20.1	7.8	33.5	0.89	D
5	Metacrilato de butilo	99.0	79.0	90.0	10.0	1.4	20.1	7.8	30.0	0.89	E
6	Metacrilato de metilo	100.0	100.0	97.0	3.0	1.4	0.0	2.3	38.0	0.27	F

ADIB = azodiisobutironitrilo.

DMAEMA = metacrilato de dimetilaminoetilo.

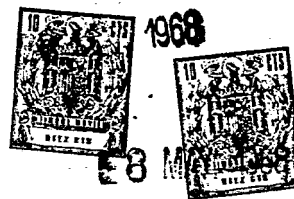
T A B L A I

Cantidades empleadas en la c

Ejemplo	Monómero mixto	Etapa A		Etapa B			
		Xileno	Etilmetil cetona	Monóme ro Mix to	DNAEMA	ADIB	B c
1	Metacrilato de laurilo	100.0	100.0	90.0	10.0	1.4	
2	Metacrilato de laurilo	99.0	79.0	70.0	30.0	1.4	
3	Hexilacrilato de 2-etilo	99.0	79.0	95.0	5.0	1.4	
4	Hexilacrilato de 2-etilo	99.0	79.0	90.0	10.0	1.4	
5	Metacrilato de butilo	99.0	79.0	90.0	10.0	1.4	
6	Metacrilato de metilo	100.0	100.0	97.0	3.0	1.4	

ADIB = azodiisobutironitrilo.

DM



A I

condiciones en la copolimerización

Etapa B			Etapa C	Porcentaje en peso de sólidos	Porcentaje de N en po límero mix to no volá til	Agente de dispersión
DMAEMA	ADIB	Metiletil cetona	Propano sulfona			
10.0	1.4	0.0	7.8	32.9	0.89	A
30.0	1.4	20.1	23.0	20.1	2.68	B
5.0	1.4	20.1	4.1	34.6	0.45	C
10.0	1.4	20.1	7.8	33.5	0.89	D
10.0	1.4	20.1	7.8	30.0	0.89	E
3.0	1.4	0.0	2.3	38.0	0.27	F

DMAEMA = metacrilato de dimetilaminoetilo.



Ejemplos 7-21

- Los ejemplos 7-21 ilustran la preparación de dispersiones de colorante que contienen Agentes desfloclan-
tes A-F preparados como los ejemplos 1-6. Los colorantes
empleados en los Ejemplos 7-21 fueron "Austiox" R-CR3
5. (Marca registrada de la Australian Titan Products Pty.
Ltd. de un colorante de dióxido de titanio) y "Monastral"
Fast Blue R.F.A. (marca registrada de la Imperial Chemi-
cal Industries Limited de un colorante de Ftalocianina de
10. cobre). Los líquidos orgánicos empleados fueron "Isopar" G
(marca registrada de la Esso Research and Engineering Com-
pany de un disolvente hidrocarburo alifático), xileno y
una mezcla de metiletacetona y xileno. El agente desflo-
culante elegido para cada líquido orgánico fué el neces-
15.ario para que un homopolímero formado a partir del monóme-
ro mixto que comprendía el agente desfloclante, fuera
soluble en el líquido.

- Se prepararon dispersiones de dióxido de titanio
mezclando 50 partes de "Austiox" R-CR3, con las cantida-
des específicas de agente desfloclante y líquido orgánico
20. registradas en la Tabla 2 para obtener un total de 100 par-
tes. Se colocó esta mezcla en una pequeña jarra de cristal
con 20 partes de cuentas de cristal (6,3 mm de diámetro) y
se hizo dar vueltas en un molino de rodillos de laborato-
rio por espacio de 16 horas. Las dispersiones de azul de
25. ftalocianina se prepararon de un modo similar empleando
12 partes del colorante azul y las cantidades de agentes
desfloclantes y xileno indicadas en la Tabla 2.

- Se midió la reología de cada dispersión de coloran-
30. te a 25°C en un viscosímetro giratorio Drage "Rheomat 15"



empleando el sistema "0". Se halló que la raíz cuadrada de la viscosidad aparente de cada dispersión trazada gráficamente frente a la recíproca de la raíz cuadrada de la proporción o relación del esfuerzo cortante, era

5. aproximadamente lineal, y se calculó el valor de cesión de cada dispersión partiendo de la curva de este trazado gráfico. Estos valores de cesión se registran en la Tabla 2.

Se ha hallado que en todas las dispersiones ex-

10. puestas como ejemplos 7-21 los valores de cesión son inferiores a 0,5 dinas/cm², lo cual indica un alto grado de desfloculación. Esto se confirmó también mediante examen al microscopio de las dispersiones, que reveló un desplazamiento Brownian de las partículas individuales con muy poco agrupamiento de las partículas.

15.

Una característica importante de estos ejemplos es que demuestran la capacidad que tiene una cantidad relativamente pequeña de agentes dispersantes para desflocular un colorante de dióxido de titanio y un colorante de azul de ftalocianina.

20.

Los intentos realizados para preparar dispersiones desfloculadas, con el mismo porcentaje en peso, de los dos colorantes arriba citados en los líquidos orgánicos de estos ejemplos pero sin el empleo de agentes desfloculantes, dieron por resultado en todos los casos sistemas muy floculados. En casos extremos el colorante seco, que de por sí se flocula o aglomera en principio, no fué suficientemente desfloculado por el líquido orgánico para que se pudiera conseguir un grado notable

25.

30. de dispersión.

T A B L A 2

Ejemplo	Agente desfloclante	Número de ejemplo de agente desfloclante	Colorante	Líquido orgánico	Cantidades en la dispersión de colorantes		Valor de cesión dinas/cm ²	
					Colorante	Agente desfloclante		Líquido orgánico
7	A	1	"Austicox" R-OR3	Xileno	50.0	2.3	47.7	0.0
8	A	1	"	"Isopar" G	50.0	2.3	47.7	0.0
9	B	2	"	Xileno	50.0	3.7	46.3	0.0
10	C	3	"	"	50.0	2.2	47.8	0.1
11	D	4	"	"	50.0	2.2	47.8	0.1
12	D	4	"	"Isopar" G	50.0	2.4	47.6	0.4
13	E	5	"	Xileno	50.0	2.4	47.6	0.1
14	E	6	"	MEK/Xileno(1:1)	50.0	2.0	48.0	0.0
15	A	1	"Nonestral" Fast Blue RTA	Xileno	12.0	7.3	80.7	0.0
16	A	1	"	"Isopar" G	12.0	7.3	80.7	0.0
17	B	2	"	Xileno	12.0	11.9	76.1	0.1
18	C	3	"	"	12.0	6.9	81.1	0.0
19	D	4	"	"Isopar" G	12.0	7.2	80.8	0.0
20	E	5	"	Xileno	12.0	7.9	80.1	0.1
21	F	6	"	MEK/Xileno(1:1)	12.0	6.3	81.7	0.0

* Metiletiletone.



T A B L A 2

Ejemplo	Agente desflocculante	Número de ejemplo de agente desflocculante	Colorante	Líquido
7	A	1	"Austiox" R-CR3	Xil
8	A	1	"	"Iso
9	B	2	"	Xil
10	C	3	"	
11	D	4	"	
12	D	4	"	"Iso
13	E	5	"	Xil
14	E	6	"	MEK/X
15	A	1	"Monastrol" Fast Blue RFA	Xile
16	A	1	"	"Isop
17	B	2	"	Xile
18	C	3	"	
19	D	4	"	"Isop
20	E	5	"	Xile
21	F	6	"	MEK/X

* Le



A 2

	Líquido orgánico	Cantidades en la dispersión de colorantes			Valor de cesión dinas/cm ²
		Colorante	Agente desfloculante	Líquido orgánico	
R-CR3	Xileno	50.0	2.3	47.7	0.0
	"Isopar" G	50.0	2.3	47.7	0.0
	Xileno	50.0	3.7	46.3	0.0
	"	50.0	2.2	47.8	0.1
	"	50.0	2.2	47.8	0.1
	"Isopar" G	50.0	2.4	47.6	0.4
	Xileno	50.0	2.4	47.6	0.1
	*MEK/Xileno(1:1)	50.0	2.0	48.0	0.0
"RFA	Xileno	12.0	7.3	80.7	0.0
	"Isopar" G	12.0	7.3	80.7	0.0
	Xileno	12.0	11.9	76.1	0.1
	"	12.0	6.9	81.1	0.0
	"Isopar" G	12.0	7.2	80.8	0.0
	Xileno	12.0	7.9	80.1	0.1
	*MEK/Xileno(1:1)	12.0	6.3	81.7	0.0

* Metiletilcetona.



Ejemplo 22

A título de comparación, se prepararon homopolímeros de los monómeros mixtos de los ejemplos 1-4, que caen fuera de las composiciones de este invento, y demostraron ser ineficaces como agentes desfloculantes de colorantes.

5.

Se depositó una mezcla de 132 partes de acetato de etilo y 66 partes de acetato de butilo en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador y un embudo de separación.

10.

Después de calentar a reflujo esta carga inicial se añadió una mezcla de 100 partes de metacrilato de laurilo y 1,3 partes de azo-diisobutironitrilo disueltas en 11 partes de etilmetilcetona desde el embudo de separación por espacio de dos horas. Después se calentó el contenido del

15.

matraz durante dos horas más. Finalmente se reemplazó el disolvente por xileno mediante cinco destilaciones sucesivas de 50 partes de la solución cada una, en un evaporador rotativo, reponiendo este disolvente después de cada destilación con un peso igual de xileno. Después de haberse

20.

enfriado la solución obtenida se determinó el contenido de sólidos y se averiguó que era de un 29,6 %.

La solución de polimetacrilato de laurilo se denominará solución de polímero G.

Se mezclaron 100 partes de hexilacrilato de 2-etilo

25.

con 1,4 partes de azodiisobutironitrilo en 20,1 partes de etilmetilcetona. Esta mezcla se añadió a 99 partes de xileno y 79 partes de metilmetilcetona a reflujo durante cinco horas. Después de haber mantenido el reflujo durante dos horas más, se añadieron simultáneamente 100 partes de condensado de reflujo separado del lote y xileno para mantener

30.



un peso aproximadamente constante de la solución. Después de dejar enfriar la solución de polímero, se determinó el contenido de sólidos y se averiguó que era de un 33,3%.

5. Esta solución de polihexilacrilato de 2-etilo se denominará solución de polímero H.

10. Se prepararon dispersiones de colorante de las composiciones indicadas en la Tabla 3 a partir de las soluciones anteriores empleando el método general de los ejemplos 1-6. Cuando se intentó medir la reología de la dispersión de dióxido de titanio dada como dispersiones Números a y b, utilizando el viscosímetro Drage "Rheomat" equipado con el sistema "O", no se pudieron obtener lecturas a causa de estado altamente tixotrópico de la dispersión. Se calculó que los valores de cedencia de las dos dispersiones eran superiores a 50 dinas/cm².

15. Con las dispersiones de azul de ftalocianina Números c y d, se obtuvieron resultados desiguales en los valores de cedencia de 0,1 a 3,6 dinas/cm². Es posible que una cierta variación en la manufactura del colorante sea la causa de estas desigualdades. No obstante, en todas las dispersiones de azul el examen al microscopio reveló que las partículas tenían una fuerte tendencia a agruparse entre sí, indicando un grado elevado de floculación mayor que el presente en las dispersiones dadas como ejemplos 15-21. Es decir, los polímeros solubles que no tenían grupos de sulfo-betaina fueron agentes desfloculantes inferiores a los polímeros correspondientes según las exigencias de composición del invento.



T A B L A 3

Número de la dispersión	Solución de polímero	Colorante	Líquido orgánico	Cantidades en la dispersión de colorante			Valor de cesión dinas/cm ²
				Colorante	Solución de polímero	Líquido orgánico	
a.	G	"Austiox" R-CR3	Xileno	50.0	2.5	47.5	50
b.	H	"	"	50.0	2.3	47.7	50
c.	G	"Monastrol" Fast Blue RFA	"	12.0	8.1	79.9	0.1, 3.6
d.	H	"	"	12.0	7.2	80.8	0.2, 3.5



Ejemplos 23 - 24

Estos son ejemplos que ilustran la preparación de agentes desfloculantes de colorantes según el invento. Se prepararon polímeros mixtos de 4-vinilpiridina con hexacri
5. lato de 2-etilo y estireno/metacrilato de laurilo respectivamente como monómeros mixtos y ulteriormente se formaron grupos de sulfobetamina en la mezcla mediante reacción con propano sultona.

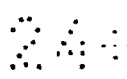
- Las fórmulas de copolimerización se resumen en la
10. Tabla 4. La carga de la Etapa B, consistente en 1,5 partes de azodiisobutironitrilo disueltas en 100 partes de monómeros se añadió a una mezcla de 100 partes de metiletilcetona y 100 partes de xileno a reflujo durante un período de cinco horas. La solución se mantuvo a reflujo durante dos
15. horas más. Después se separaron 100 partes del condensado de reflujo y se reemplazaron por 100 partes de xileno. Finalmente, se añadieron a la mezcla las cantidades de propano sultona indicadas en la Tabla 4 y se mantuvo la temperatura a 80°C durante 4 horas. El contenido sólido de las so-
20. luciones de agentes desfloculantes así formados se indica en la Tabla 4.

Las soluciones obtenidas en los ejemplos 23 y 24 se denominarán Agentes Desfloculantes I y J respectivamente.

T A B L A 4

Ejemplo	Agente des- floculante	Monómero mixto	Cantidades empleadas en la copolimerización							% en peso de sólidos	% de N en el políme- ro mixto no volátil
			Etapa A		Etapa B			Etapa C	Etapa D		
			Xileno	Metilacetilce- tona	Monómero mixto	Vinilpiri- dina	ADIB	ADIB	Propano sulftona		
23	I	Hexilacrilato de 2-etilo	100.0	100.0	85.3	14.7	1.5	0	16.9	31.0	2.0
24	J	Estireno/meta- acrilato de leu- rilo	100.0	100.0	90.0	10.0	1.5	0	11.6	34.1	1.3

A.D.I.B. = azodisobutironitrilo.



T A B L A 4

Ejemplo	Agente des floculante	Monómero mixto	Cantidades empleadas en la		
			Etapa A		Monóme mixto
			Xileno	Metiletilce- tona	
23	I	Hexilacrilato de 2-etilo	100.0	100.0	85.3
24	J	Estireno/meta- crilato de lau- rilo	100.0	100.0	90.0

A.D.I.B. = azodiisobutironitrilo.



en la copolimerización.

Etapa B			Etapa C	Etapa D	% en peso de sólidos	% de N en el polímero mixto no volátil
Monómero mixto	Vinilpiridina	ADIB	ADIB	Propano sultona		
85.3	14.7	1.5	0	16.9	31.0	2.0
90.0	10.0	1.5	0	11.6	34.1	1.3



Ejemplos 25-32

- Los ejemplos 30-37 ilustran la preparación de dispersiones de colorante que contienen Agentes Desfloculantes I y J preparados según los ejemplos 23 y 24. Los colorantes utilizados fueron "Austiox" R-CR3, los colorantes de ftalocianina "Monastral" Fast Blue RFA y "Monastral" Fast Green GNA (Monastral" es una marca registrada de la Imperial Chemical Industries), amarillo de óxido de hierro "Iron Oxide Yellow 920" (un colorante de óxido de hierro hidratado fabricado por la Farbenfabriken Bayer, A. G.), "Neosyl" (marca registrada de la Joseph Crossfield & Sons Ltd, de un polvo de sílice), y "Acarb" HAF (marca registrada de la Australian Carbon Black Pty. Ltd. de un colorante de negro de humo). Se averiguó que los Agentes Desfloculantes I y J resultaban particularmente eficaces para proporcionar dispersiones desfloculadas de dichos colorantes en xileno.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las cantidades de colorante, agente desfloculante y xileno dadas en la Tabla 5 se depositaron en una pequeña jarra de cristal y se añadieron 20 partes de cuentas de cristal (6,3 mm de diámetro). El recipiente herméticamente cerrado se puso a girar en un molino de rodillos de laboratorio por espacio de 16 horas.
- 20.

- La reología de cada dispersión de colorante se midió a 25°C en un viscosímetro Drage "Rheomat" 15 empleando el sistema "0". Los valores de cesión, hallados por el método indicado en los Ejemplos 7-21 se indican en la Tabla 5. Los bajos valores de cesión indican que los agentes desfloculantes I y J fueron extremadamente eficaces para desflocular los colorantes examinados, aún cuando se
- 25.
- 30.



hallaran presentes en las cantidades relativamente pequeñas empleadas en los ejemplos. El examen al microscopio de las dispersiones de colorante confirmó que las partículas individuales de colorante tenían muy poca tendencia o ninguna a agruparse.

5.

T A B L A 5

Ejemplo	Agente desfloculante	Número de ejemplo del agente desfloculante	Colorante	Líquido orgánico	Cantidades en la dispersión de colorante			Valor de cesión dinas/cm ²
					Colorante	Agente desfloculante	Líquido orgánico	
25	I	23	"Austiox" R-CR3	Xileno	50.0	2.4	47.6	0.1
26	I	23	"Monastral" Fast Blue RFA	"	12.0	7.7	80.3	0.0
27	I	23	"	"	12.0	7.7	80.3	1.1
28	J	24	"Austiox" R-CR3	"	50.0	2.2	47.8	0.1
29	J	24	"Monastral" Fast Blue RFA	"	12.0	7.0	81.0	0.0
30	J	24	Iron Oxide Yellow 920	"	40.0	3.4	56.6	0.2
31	J	24	"Neosyl"	"	10.0	8.8	81.2	0.2
32	J	24	"Acarb" HAF	"	12.0	17.6	70.4	0.0



Ejemplo 33

Este ejemplo ilustra la preparación de un agente desfloculante de colorante consistente en una solución de un polímero mixto de hexilacrilato de 2-etilo y dimetil-aminoetilmetacrilato reaccionado con propano sultona para proporcionar los grupos de sulfo-betaina.

5. Se depositó una mezcla de 4.700 partes de xileno y 4.700 partes de hidrocarburo "X-60" (líquido hidrocarburo vendido por la Shell Chemical Company) en un recipiente de reacción equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro y embudo de separación para añadir más líquido.

10. Se mantuvo esta mezcla a reflujo por espacio de cinco horas durante cuyo período se añadió de una forma continua del embudo de separación una mezcla de 3.870 partes de hexilacrilato de 2-etilo, 970 partes de dimetilaminoetilmetacrilato y 72 partes de azodiisobutironitrilo disuelto en 810 partes de acetato de etilo. Después de haberse terminado de añadir esta mezcla, se mantuvo el contenido del matraz a reflujo durante dos horas más. Después se cambió

15. la posición del condensador de reflujo para permitir la destilación del matraz y se separaron mediante destilación 5.000 partes que se reemplazaron por xileno. Con el condensador de nuevo en posición de reflujo, se añadieron 755 partes de propano sultona y se reflujo la mezcla durante

20. dos horas. Se halló que el contenido de sólidos de la solución obtenida, que se denominará Agente Desfloculante K, era del 34,9 % en peso.

Ejemplos 34-38

Preparación de dispersiones de colorante en xileno empleando Agente Desfloculante K del Ejemplo 33 y utiliza-

30.



- ción ulterior de estas dispersiones para dar color a una pluralidad de pinturas blancas. Los colorantes empleados fueron "Austiox" R-CR3, Iron Oxide Yellow 920, negro animal, "Monastral" Fast Blue RFA y óxido de hierro "Iron Oxide 140F" (producto de Farbenfabriken Bayer, A.G.).
5. Con todos estos colorantes, se prepararon dispersiones con un contenido sorprendentemente elevado de colorante empleando cantidades relativamente pequeñas de agente desfloculante. La edición de las dispersiones de colorante a una
10. gama de diferentes tipos de pinturas dió pinturas matizadas de un excelente desarrollo y estabilidad de color. Las dispersiones de colorante que contenían "Austiox" R-CR3 se añadió directamente a una gama de "vehículos" de pintura sin teñir para obtener una gama de pinturas blancas. No se pudo detectar degradación alguna de las propiedades de las pinturas teñidas.
- 15.

En la Tabla 6 se resume la composición de las dispersiones de colorante preparadas.

- Las cantidades de colorante, Agente Desfloculante K y xileno dadas en la Tabla 6 se molieron en molinos de
20. guijarros pequeños durante 16 horas, empleando 50 partes de guijarros de porcelana de 12,7 mm de diámetro.

- Después de la molturación las dispersiones de colorante eran fluidas lo que indicaba que los colorantes se habían desfloculado esencialmente. El examen al microscopio de una muestra de cada dispersión diluida con xileno, demostró que las partículas de colorante tenían muy poca tendencia o ninguna a agruparse como conglomerados floculados.
- 25.

30. Empleando una mezcladora de gran velocidad de la-



boratorio, se añadieron cinco partes de cada una de las dispersiones con los números 35-38 lentamente para separar porciones, cada una de 200 partes, de cada una de las pinturas blancas comerciales típicas que siguen:

5. 1. Laca blanca de polimetacrilato de metilo 12 % dióxido de titanio y 35 % de total de sólidos, en peso.
2. Esmalte blanco de secado rápido de polímero mixto de epoxi/poliacrilato que comprendía aproximadamente un 20 % de dióxido de titanio y un 50 % de total de sólidos, en peso.
10. 3. Esmalte blanco de caucho clorado resistente a los productos químicos que comprendía aproximadamente un 40 % de total de sólidos, en peso.
4. Esmalte blanco arquitectónico que comprendía una resina alquídica modificada con aceite secante, aproximadamente un 20 % de dióxido de titanio y un 40 % de total de sólidos, en peso.
15. 5. Esmalte blanco para automóviles que comprendía nitrocelulosa plastificada, aproximadamente un 14 % de dióxido de titanio y un 35 % de total de sólidos, en peso.
- 20.

Se examinaron las pinturas teñidas así producidas para hallar las diferencias en color cuando se aplicaban a paneles o chapas de acero a diferentes relaciones de esfuerzo cortante. Se observó una concordancia satisfactoria de color entre los paneles recubiertos a diferentes relaciones de esfuerzo cortante. Esto concuerda con la desfloculación satisfactoria de los colorantes. No se observaron diferencias de brillo o tiempo de secado entre cada pintura blanca y las pinturas blancas obteni-



das. Las pinturas se valoraron con una calidad comercial aceptable.

Se añadieron diez partes de la dispersión de colorante que contenía "Austiox" R-CR3 (ejemplo 34) a los materiales que siguen:

5.

12,1 partes de una solución al 45 % en peso de una resina alquídica modificada con aceite secante en trementina mineral.

10.

27,0 partes de una laca comercial sin colorar de polimetacrilato de metilo con un 30 % de total de sólidos.

15.

El exámen al microscopio de las pinturas obtenidas reveló que las partículas de colorante se habían dispersado bien. Se formaron películas de lacas con colorantes preparadas de la forma citada sobre paneles de cristal empleando una cuchilla aplicadora de pintura con un juego de 0,2 mm. Se hallaron satisfactorios el brillo y opacidad de las películas.

20.

Estos resultados demuestran que las dispersiones de colorante preparados como ejemplos 34-38 pueden incorporarse en la gama de tipos de pintura experimentados, sin que se produzcan graves efectos indeseables.



T A B L A 6

Ejemplo	Colorante Empleado	Composición de la Dispersión de Colorante.		
		Colorante	Agente Desfloculante K	Xileno
34	"Austiox" R-CR3	80,0	3,8	16,2
35	Iron Oxide Yellow 920	55,0	3,5	41,5
36	Negro animal	40,0	11,5	48,5
37	"Monastral" Fast Blue RFA	30,0	12,9	57,1
38	Iron Oxide 140F	60,0	2,9	37,1

Ejemplo 39

- Preparación de una pintura negra en la que el vehículo es un polímero mixto que comprende grupos de sulfo-betaina y que corresponde en composición general a los Agentes Desfloculantes de nuestro invento. La pintura muestra un brillo excelente y una adherencia poco común muy elevada a un aparejo acrílico comercial de termoendurecimiento. El polímero mixto empleado en esta pintura es Agente Dispersante F descrito en el Ejemplo 6.
- 5.
10. Una base para molturación consistente en 3,55 partes de negro de humo no floculante "Carbón Black J-1027" (producto de la Harmon Colour Company), 7,45 partes de Agente Desfloculante F, y 7,10 partes de xileno se molieron en un molino de guijarros del tipo de laboratorio por espacio de
15. 16 horas. Después de sacar la carga del molino, se añadieron agitando la mezcla 60,20 partes de Agente Desfloculante F, 12,10 partes de betulbenzifalato y 9,20 partes de xileno. Finalmente se añadieron 9,20 partes de una solución al 2 % en xileno de "Silicone SF-03" (producto de la General



Electric Company, EE.UU. de América).

- Una muestra de la pintura negra se diluyó a una viscosidad propia para pulverización con un diluyente consistente en xileno/acetona/acetato de 2-etoxi etanol en la
5. proporción en peso de 1/2/5 y se pulverizó una película sobre un panel de acero que previamente se había recubierto con un esmalte acrílico comercial de termoendurecimiento. La película de esmalte acrílico de termoendurecimiento no se había lijado antes de aplicar la pintura negra.
10. Se recoció el panel a 82°C por espacio de $\frac{1}{2}$ hora. Después de enfriarse se examinó la película de pintura negra y se halló que tenía un brillo y adherencia excelentes.

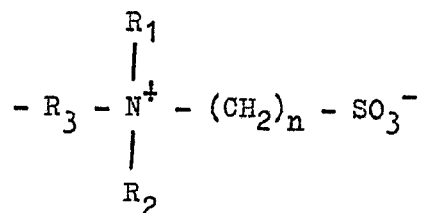
- N O T A -

- 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
15. cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Australia, con fecha 8 de mayo de
20. 1.967 y bajo el número 21435/67; acogiéndose por lo 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
25. 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE PARTICULAS DE COLORANTE EN UN LIQUIDO ORGANICO", caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.-"Procedimiento para la obtención de dispersiones de partículas de colorante en un líquido orgánico", caracterizado porque comprende mezclar íntimamente las partí
- 30.

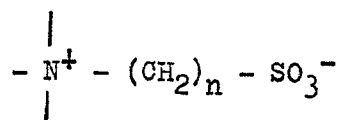
- culas de colorante con el líquido orgánico en presencia de un agente desfloculante para las partículas, cuyo agente desfloculante es un polímero mixto soluble de adición de monómero no saturado α, β -etilénicamente y comprende grupos de sulfo-betaina elegidos de las estructuras,

5. (a)



- en la que R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes en la molécula, son grupos alquilos o alcarilos, R_3 es un grupo de átomos enlazados en forma covalente que unen el grupo de sulfo-betaina a la molécula del polímero y n es 1-6, y

10. (b)



- en la que N es un átomo de nitrógeno terciario que forma parte de una estructura de anillo y n es 1-6, relacionándose el peso por molécula de polímero de nitrógeno de amonio cuaternario provisto por dichos grupos de sulfo-betaina con el parámetro de solubilidad del líquido orgánico de acuerdo con la tabla que sigue:

<u>Parámetro de Solubilidad del Líquido Orgánico</u>	<u>Porcentaje en Peso de Nitrógeno</u>
7,8 - 8,7	0,1 - 4,0
8,7 - 9,2	0,05 - 2,5
9,2 - 9,6	0,03 - 1,5



5. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peso por molécula de agente desfloculante de nitrógeno de amonio cuaternario está relacionado con el parámetro de solubilidad del líquido orgánico de acuerdo con la tabla que sigue:

<u>Parámetro de Solubilidad del líquido Orgánico</u>	<u>Porcentaje en Peso de Nitrógeno</u>
7,8 - 8,7	0,4 - 2,5
8,7 - 9,2	0,2 - 1,5
9,2 - 9,6	0,15 - 1,0

10. 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el agente desfloculante comprende grupos de sulfobetaina de la estructura a de la reivindicación 1 y porque R₁ y R₂ son grupos metilos, etilos o propilos.

15. 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el agente desfloculante comprende grupos de sulfo-betaina de la estructura b de la reivindicación 1 y porque N es un átomo de nitrógeno terciario que forma parte de un anillo que contiene un solo átomo de nitrógeno.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque n es 3 o 4.

20. 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5, caracterizado porque los grupos de sulfo-betaina del agente desfloculante se forman mediante la reacción de un derivado de vinilo de amina terciaria cíclica copolimerizado en el mismo con una alcanosulfona.



7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el derivado de vinilo de amina terciaria cíclica es 2-vinil piridina o 4-vinil piridina.

5. 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el agente desfloculante comprende sustituyentes solubles per se en el líquido orgánico y se eligen según la tabla que sigue:

	<u>Líquido Orgánico</u>	<u>Sustituyente</u>
10.	alifático	cadena alquílica que contiene de 7 a 18 átomos de carbono.
	aromático	cadena alquílica que contiene de 2 a 12 átomos de carbono.
15.	polar	Grupos alquil-arilos que contienen de 7 a 9 átomos de carbono, grupos etoxi, grupos propoxi y cadenas de polietilén glicol con un peso molecular inferior a 1000.

20. 9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque la cantidad de agente desfloculante es del orden de 0,01 y 0,05 gramos de agente desfloculante sólido por cada 10 metros cuadrados de superficie de colorante.



10ª.- "Procedimiento para la obtención de dispersiones de partículas de colorante en un líquido orgánico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

8 MAY, 1968

BALM Paints Limited

J. GOMEZ ACEZO Y MODEY

p. Firmado: F. Hernández Ruiz