



Case 6196/E

355.073

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PREPARADOS DE PIGMENTO ESTABLES A LA FLOCULACIÓN", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los pigmentos, que son dispersables en medios líquidos, en especial en lacas, a menudo muestran la propiedad indeseada de la floculación, es decir que condensan conjuntamente para formar aglomerados las partículas de pigmento finamente divididas.

Esta condensación conjunta en general es reversible, es decir se puede suprimir mediante agitación y mezcla de la laca. Sin embargo, una capa de laca, que se aplica por ejemplo mediante colada o con el pincel, se puede secar lentamente, de forma que las partículas de pigmento ha-

**POOR
QUALITY**



llen el tiempo necesario para condensarse conjuntamente durante el secado de la laca. Esto da luego a causa del incremento de la partícula de pigmento, una tinción más débil que la que debería alcanzarse normalmente.

5. Una prueba generalizada para el ensayo, de si un pigmento es estable o no a la floculación, está representado por los ensayos de pintado al duco, de colada y de frotación, según los cuales por ejemplo un barniz al fuego de resina alquídica de melamina/xilol se pigmenta con una mezcla del pigmento de color y dióxido de titanio y se pulveriza sobre una chapa. Luego la laca se ahorna. A continuación se puede derramar la laca sobre una parte de la chapa rociada y ahornada, y en donde una parte de ella se tritura con el dedo, luego se efectúa de nuevo el ahornado de la laca. La diferencia de tono de color por una parte entre la laca pulverizada y la derramada y por otra parte entre la parte de laca derramada que se abandonó así misma y la parte derramada machacada ponen en claro el grado de floculación.
10. En ensayos conocidos este fenómeno se presenta en la ftalocianina de cobre y se han hecho innumerables propuestas para evitar la floculación de la ftalocianina de cobre, por ejemplo mediante adición de ftalocianina de estaño, de cobalto, de manganeso, de magnesio, de aluminio,
15. de titanio o de vanadio, o mediante adición de una ftalocia-
- 20.
- 25.



- nina de cobre substituída, por ejemplo una monocloro-ftalocianina de cobre, sulfonamida de ftalocianina de cobre, ftalocianina aminometílica o ftalocianina oxialquílica, para citar solamente algunas. Para alcanzar una buena estabilidad a la
5. floculación, estas adiciones deben alcanzar dosis de 5 a 10% lo que da por resultado una variación indeseada del tono de color de la ftalocianina de cobre. También se ha ensayado mejorar la estabilidad a la floculación de los pigmentos de ftalocianina mediante revestimiento de las partículas
10. de pigmento con cloruro polivinílico, mediante adición de reticulantes o ajuste del pH. También se ha citado en documentos la utilización de derivados de celulosa, como celulosa etílica, celulosa bencílica o nitrocelulosa como aditivos a lacas, sin embargo su actividad se mostró como deficiente.
15. En la patente estadounidense 2.851.371 se describe incluso que los pigmentos de ftalocianina deben protegerse de la floculación en una laca de nitrocelulosa mediante otros aditivos.

- Ahora se ha hallado un procedimiento, que permite
20. dar estabilidad a la floculación a un pigmento orgánico o inorgánico, sin que deban adquirirse las desventajas citadas, cuando se mezcla un pigmento con nitrato de celulosa y eventualmente otros vehículos, por ejemplo una poliamida, un éter de celulosa, como por ejemplo celulosa etílica,
20. celulosa bencílica o celulosa oxietílica.



Como pigmentos pueden entrar en consideración los pigmentos inorgánicos diferentes y en especial los orgánicos, por ejemplo los de la clase de los colorantes azoicos, antraquinónicos, ftalocianinicos, nitro, tioíndigos, de perrinona, de diimida del ácido perilentetracarboxílico, dioxazínicos o quinacridónicos.

10. Como nitrocelulosa se utiliza convenientemente aquellas que son usuales en la industria de la laca, asimismo de preferencia aquellas con un contenido de nitrógeno de 10,5 a 12,5%, en especial de 10,5 a 12%. Se utiliza a lo sumo 20, convenientemente de 2 a 12 partes de nitrocelulosa sobre 100 partes del pigmento. La nitrocelulosa se puede utilizar en forma de virutas o disuelta en disolventes orgánicos.

15. Como disolventes pueden entrar en consideración por ejemplo acetato etílico, sin embargo de preferencia disolventes miscibles con agua, como acetona, metiletiletona o en especial éter monoalquílico de etilenglicol, por ejemplo, éter monometílico o éter monoetílico. Se utiliza convenientemente soluciones, que contienen de 5 a 20% de nitrocelulosa.

20. Con objeto de alcanzar una mezcla lo más buena posible del nitrato de celulosa con el pigmento es ventajosa una intensa elaboración mecánica. Esto puede lograrse por ejemplo mediante agitación intensiva, molido o de preferencia 25. amasado. La operación de amasado se realiza convenientemente



en presencia de cuerpos a moler, por ejemplo sales inorgánicas como cloruro sódico, cloruro potásico, sulfato sódico o cloruro de bario, que se dejan lavar en forma sencilla con ayuda de agua. Se recomienda en general la adición de un disolvente orgánico, de preferencia un disolvente orgánico miscible con agua, como por ejemplo etilenglicol, glicerina, éter monoetílico de glicol, metiletilcetona o alcohol diacetónico. En muchos casos es ventajosa una adición de un ablandador en caso de que ya lo contenga la nitrocelulosa.

- 5.
10. El tratamiento mecánico puede efectuarse sobre aparatos de construcción conocida, por ejemplo en dispositivos agitadores y mezcladores, que están instalados para el tratamiento de medios relativamente viscosos, además sobre molinos de cilindros y en especial en aparatos amasadores del sistema Werner y Pfleiderer. La elaboración puede efectuarse a temperatura ambiente o elevada o también a temperaturas bajas.

- 15:
20. En la utilización de pigmentos, que presentan una distribución relativamente grande, la elaboración mecánica junto con la mezcla de la nitrocelulosa puede efectuarse con una reducción deseada del grosor de partículas. Con ello se economiza en muchos casos una fase operatoria.

25. El tratamiento se prosigue hasta que se ha verificado una mezcla íntima entre la nitrocelulosa y el pigmento. Si el pigmento a elaborar se presenta ya en una distribución



fina apropiada para la aplicación es suficiente un tiempo de tratamiento relativamente corto. Si se parte de un pigmento grueso, la elaboración mecánica precisa naturalmente en esencia más tiempo.

5. Si se realiza el proceso de mezcla en presencia de un disolvente orgánico; este último puede eliminarse mediante evaporado, eventualmente en vacío, por ejemplo mediante desecado por pulverización. Se muestra como en especial ventajoso, separar el pigmento impregnado del disolvente mediante adición de agua, con lo cual precipita la nitrocelulosa sobre las partículas de pigmento de forma que estas últimas se recubren de una capa de nitrocelulosa. Los preparados se pueden aislar fácilmente mediante filtración.

15. Los preparados de pigmento obtenibles según la presente invención pueden utilizarse para las lacas diferentes, por ejemplo lacas de resina alquídica, lacas de resina alquídica-melamina o lacas de resina acrílica, además en colores para estampar o colores para pinturas, en donde no es importante si el nitrato de celulosa utilizado es soluble o insoluble en el excipiente. Por el contrario antes de iniciar al preparado se efectúa una mezcla íntima del pigmento con el nitrato de celulosa, en la laca, en el color de estampar o en el color de pintura para el efecto de impedir definitivamente la floculación. Las adiciones ulteriores de nitrato de celulosa a la laca o al color de estampar o al color de pintura solamente efectúan mejoras escasas de la estabilidad.
- 20.
- 25.



de floculación.

En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

5.

EJEMPLO 1

25,0 partes de un pigmento de beta-ftalocianina de cobre usual en el mercado se amasan durante 30 minutos en una amasadora de artesa doble con 12,5 partes de una solución al 10% de nitrato de celulosa con un contenido de nitrógeno de 10,8% en éter monoetílico de etilenglicol. Para alcanzar una masa susceptible de amasado se adiciona en el curso del proceso de amasado gradualmente otras 30 partes de éter monoetílico de etilenglicol. Tras terminar el tiempo de amasado precipita el pigmento con el nitrato de celulosa mediante adición de 30 partes de agua desionizada. Tras otra dilución con agua se filtra, se lava con agua y se seca a 60° y 15 Torr. Se obtiene una masa seca grumosa, que se puede desmenuzar según procedimiento conocido.

10.

15.

20.

5 partes de la preparación de pigmento obtenida según el párrafo 1 se deslíe en el molino de bolas durante 16 horas en 95 partes de una laca de resina acrílica endurecible en caliente.



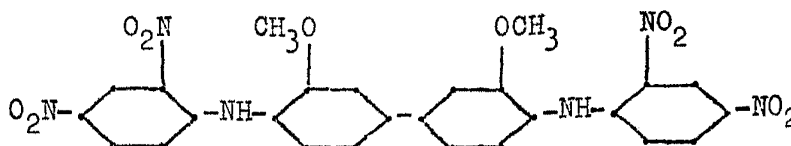
Composición de la laca de resina acrílica endurecible en caliente: 55 partes de Bayeril L 530 (Farbenfabriken Bayer) (51% xilol-n-butanol 3:1), 27 partes de maprenal TTX (55% en n-butanol) (Cassella), 12 partes de solvesso 150 (Esso) 2 partes de metilisobutilcetona, 2 partes de acetato butílico, 2 partes de agente auxiliar para laca, proporción acrílico: resina de melamina = 64,4:34,6.

Con una proporción de pigmento-aglutinante de 1:1,7 se prepara en igual forma un dióxido de titanio rutilo, una laca blanca. Laca blanca y laca de color se mezclan en proporción pigmento de color:pigmento blanco = 10;90.

Con una laca de ensayo obtenida en esta forma se ensaya la floculación tras el ensayo conocido de pulverizado-vertido-friccionado y se compara con un pigmento no tratado preparado de igual forma. La película de laca se endurece durante 30 minutos a 130°. El resultado del ensayo muestra esencialmente en la estabilidad a la floculación una superioridad inequívoca del pigmento tratado con nitrocelulosa frente al pigmento de partida no tratado.

20. EJEMPLO 2

36,0 partes en peso del pigmento de la fórmula



5. y 144 partes de cloruro sódico se mezclan con una solución que consta de 4,0 partes de nitrato de celulosa, con un contenido de nitrógeno de 10,8%, 1,0 partes de ftalato dibutílico, 70,0 partes de isopropanol y 30,0 partes de éter monoetílico de etilenglicol y se amasa durante 5 horas en una amasadora de artesa doble. Luego la masa amasada se trata con 200 partes de agua, la suspensión se filtra y se lava con agua hasta eliminación de la sal. El secado se efectúa como en el ejemplo 1.

15. Con el preparado de pigmento así obtenido se obtiene una laca parda estable a la floculación.

EJEMPLO 3

20. 30 partes del polvo de pigmento que contiene nitrato de celulosa seco obtenido según el ejemplo 2, se amasan durante una hora a 40-60° en una amasadora de artesa doble con 37 partes de una poliamida saturada de un ácido graso insaturado dimerizado y de una poliamina (Versamid 930) bajo adición



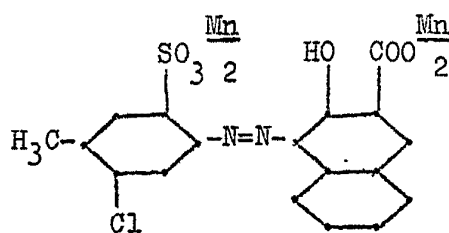
de 5 partes de isopropanol y 3 partes de éter monoetílico de etilenglicol. Luego se granula mediante adición de 100 partes de agua. El granulado obtenido se filtra y seca. Puede triturarse de nuevo con los agentes usuales.

5. Se alcanza preparados con propiedades igualmente buenas al amasar previamente en un fase operatoria el pigmento bruto según las indicaciones del ejemplo 2 con la solución de nitrocelulosa y el cloruro sódico, luego la poliamida se cede a la masa amasada, se amasa de nuevo y la mezcla se trata para la eliminación de sal y disolvente con agua.

El amasado previo del pigmento con el nitrato de celulosa y la poliamida puede efectuarse asimismo simultáneamente en lugar de consecutivamente.

EJEMPLO 4

15. 10 partes de un pigmento de la fórmula



20.

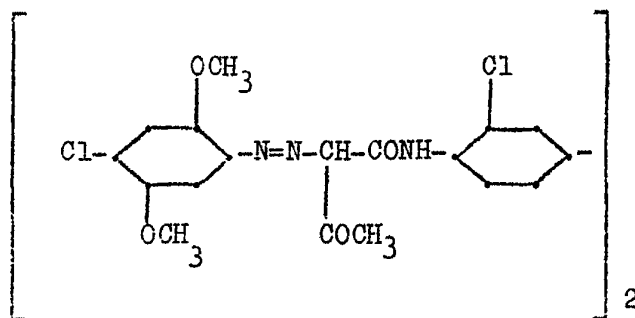


- se adicionan a 150 partes de etanol al 95% dispuesto en un recipiente con agitador y se dispersa durante 15 minutos con un agitador de rueda dentada (Dissolverscheibe). Luego se adiciona una solución, que consta de 0,5 partes de nitrato de celulosa (contenido de nitrógeno 10,8%), 3,5 partes de etanol al 95% y 1 parte de éter monoetílico de etilenglicol.
5. Tras 5 minutos de agitación se adiciona bajo agitación continua 200 partes de agua, con lo cual precipita el nitrato de celulosa sobre el pigmento. La elaboración ulterior se efectúa como se describe en el Ejemplo 1.
- 10.

Con el preparado así obtenido se obtiene una laca roja estable a la floculación.

EJEMPLO 5

- En igual forma que en el ejemplo 4 se adiciona 10 partes del pigmento de la fórmula
- 15.





- a 150 partes de éter monoetílico de etilenglicol y se dispersa durante 15 minutos con ayuda de un agitador de rueda dentada. Luego se adiciona una solución, que consta de 0,5 partes de nitrato de celulosa (contenido de nitrógeno 11,8%) en 4,6 partes de éter monoetílico de etilenglicol. La precipitación y elaboración se efectúa como se describe en el ejemplo 4.
- 5.

Con el preparado así obtenido se obtiene una laca amarilla estable a la floculación.

EJEMPLO 6

10. 48 partes del pigmento utilizado en el ejemplo 2 y 150 partes de cloruro sódico se amasan durante 5 horas en una amasadora de artesa doble con 8 partes de nitrato de celulosa (contenido de nitrógeno 10,8%), 2 partes de ftalato dibutílico, 22 partes de éter etílico de celulosa (Aethylcellulose N-7, Hércules-Powder) y 50 partes de alcohol diacetónico. Luego la masa amasada precipita con 200 partes de agua, el producto granulado se filtra, se lava hasta eliminación de la sal y se seca en un armario de secador al vacío a 15 Torr y 60°.
- 15.

20. EJEMPLO 7

2,5 partes de la preparación de pigmento preparada según el ejemplo 1 se deslien en el molino de bola durante



16 horas en 37,5 partes de una laca clara alquídica y de melamina con una adición de 0,5 partes de una solución al 0,1 % de un barniz de igualación usual en el mercado a base de silicona. Composición de la laca alquídica y de melamina:

5. 46,7 partes de una solución de xilol al 60% de una resina alquídica de coco magra (Duraplex ND 78, Rhöm und Hass Co.), 16,0 partes de una resina de melamina-formaldehído butilada (Cibamin M 96, Ciba Aktiengesellschaft), 30,0 partes de xilol y 7,3 partes de n-butanol. Proporción resina alquídica: resina de melamina = 70:30.

Con una proporción pigmento-aglutinante de 1:1,8 se prepara con dióxido de titanio-rutilo en igual forma una laca blanca. Se mezcla laca blanca y laca de color en proporción pigmento de color:pigmento blanco = 10:90.

15. Con una laca de ensayo obtenida en esta forma se ensaya la floculación según el ensayo conocido de pulverizado-vertido-friccionado. Las películas de laca endurecen a 120° durante 60 minutos.

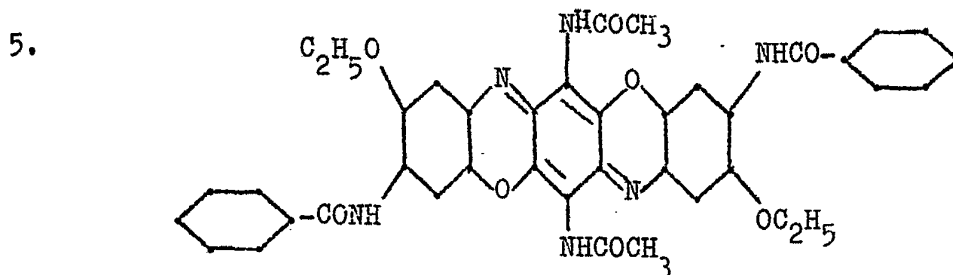
20. En igual forma se prepara una laca de ensayo con el pigmento beta-ftalocianinico de cobre no tratado citado en el ejemplo 1 y se ensaya la floculación.

25. Mientras la preparación del pigmento obtenida según el ejemplo 1 no muestra prácticamente floculación, el pigmento no tratado está fuertemente floculado, reconocible entre otros por el crecimiento de la intensidad de color.



EJEMPLO 8

5 partes de una preparación de pigmento preparada según la forma de procedimiento del ejemplo 1 con un pigmento de la fórmula



10. se deslien en un molino de bola durante 16 horas en 95 partes de una laca alquídica que seca oxidativamente, usual en el mercado.

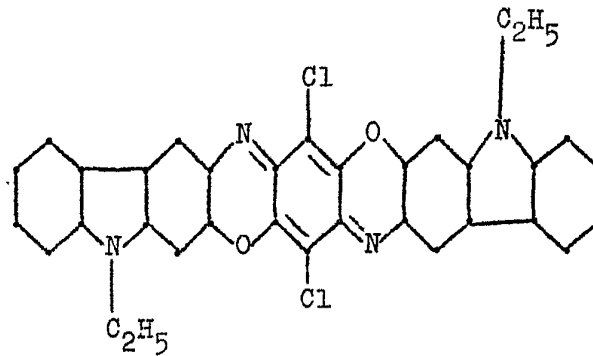
15. Con una proporción de pigmento-aglutinante de 1:1,75 se prepara una laca blanca en igual forma con dióxido de titanio. Se mezclan laca blanca y laca de color en la proporción pigmento de color:pigmento blanco = 10:90.

20. Con una laca de ensayo obtenida en esta forma se ensaya la floculación según la prueba citada en el ejemplo 1 y se compara con un pigmento no tratado preparado en igual forma. El resultado del ensayo muestra una superioridad inequívoca del pigmento tratado con nitrocelulosa frente al pigmento de partida no tratado con respecto a la estabilidad a la floculación.



Se alcanzan resultados similares cuando se utilizan preparaciones de pigmento que se preparan según la forma de procedimiento del ejemplo 1, bajo utilización del pigmento de la fórmula

5.



10.

EJEMPLO 9

25 partes del producto obtenido según el ejemplo 3 se deslien en una solución de 12 partes de un producto reaccional saturado de un ácido graso insaturado dimerizado y de una poliamina en 42 partes de isopropanol y 42 partes de n-heptano y se dispersa durante 30 minutos en un agitador de rueda dentada. La dispersión de pigmento con ello resultante puede utilizarse como color para estampar sobre papel, metal y materias sintéticas (color para estampar A).

20.

En igual forma se prepara una dispersión de pigmento



con un producto, que se obtiene según el ejemplo 3, sin embargo sin utilización de un pigmento preparado según el ejemplo 2, igual composición química (color para estampar B).

5. El color para estampar B muestra en comparación al color para estampar A una floculación ya verificable microscópicamente, que conduce a una sedimentación tras largo almacenado.

10. Además el color para estampar B muestra una proporción reológica claramente desfavorable (fuerte viscosidad estructural), escasa transparencia y escasa brillantes en el estampado.

EJEMPLO 10

15. 10 partes del producto obtenido según el ejemplo 6 se introducen agitando en forma conocida con un agitador rápido en una solución de la composición siguiente:
20. 5 partes de éter etílico de celulosa con un grado de etilación de 48,0 - 49,5%, 5 partes de un producto de condensación de ciclohexanona-formaldehído, 10 partes de éter monoetílico de etilenglicol, 40 partes de metiletilcetona y 30 partes de etanol al 95%.

La dispersión de pigmento obtenida tras un tiempo de agitación de 30 minutos puede utilizarse como color para estampar sobre papel, aluminio y celofan (color para estampar A).



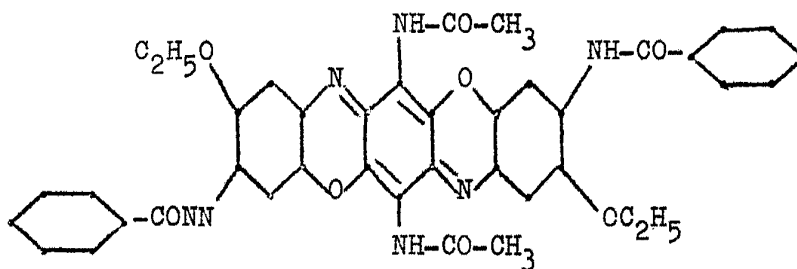
En igual forma se prepara una dispersión de pigmento con un producto, que se prepara en igual forma a como se describe en el ejemplo 6, en donde sin embargo el nitrato de celulosa se substituye por una dosis igual de éter

5. etílico de celulosa (color para estampar B). El color para estampar B muestra en el ensayo y utilización una floculación claramente visible y ocasiona por la floculación, un comportamiento fuertemente reológico de estructura viscosa, escasa transparencia y escaso brillo.

10. EJEMPLO 11

20 partes del pigmento de la fórmula

15.



y 160 partes de cloruro sódico finamente pulverizado se mezclan en una amasadora de doble artesá calentable y en-

20. friable, tras adición de dos partes de nitrato de celulosa en forma de virutas, con un contenido de nitrógeno de 10,8% con 33 partes de etilenglicol. Tras algún tiempo se forma



- una masa amasada homogénea y tenaz. Esta se amasa durante 7 horas a 45°. Luego la pasta así obtenida se trata con 20 partes de agua, se suspende en un recipiente con agitador con 1500 partes de agua y la suspensión se agita durante
5. una hora a 80°. La suspensión se filtra y se lava el pigmento finamente dividido hasta eliminación de la sal. El secado se efectúa a 80° y 15 Torr. Se obtiene un pigmento violeta fuertemente teñido frente al pigmento bruto y estable a la floculación en lacas al fuego alquídicas y de
 10. melamina.

La laca de ensayo se prepara en la forma descrita en el ejemplo 7 u 8 y la floculación se determina según el ensayo conocido de rociado-vertido-friccionado.

- Para objeto de comparación se prepara el pigmento
15. bruto sin adición de nitrato de celulosa durante 7 horas en la forma indicada en la amasadora, se elabora y se tiñe en igual forma una laca de ensayo. El resultado del ensayo de rociado-vertido-friccionado muestra una superioridad inequívoca del pigmento condicionado en presencia de nitro-
 20. celulosa frente al ensayo en blanco con respecto a la estabilidad a la floculación.

EJEMPLO 12

35 partes del pigmento indicado en el ejemplo 11 y 616 partes de cloruro sódico finamente molido se agitan



- con 242 partes de alcohol isopropílico mediante un agitador de discos de alto número de revoluciones, que se utiliza en molinos usuales de arena. Se adiciona a la suspensión de pigmento-sal susceptible de fluidez, 30 partes de una
5. solución de nitrato de celulosa acetónica, que contiene disuelto en forma de virutas 3,5 partes de nitrocelulosa con 10,80 de contenido de nitrógeno. Esta precipita de nuevo en el género molido como suspensión fina. Se muele a 1900 revoluciones por minuto bajo refrigeración durante 12 horas.
10. El género molido se elabora intensamente en 3000 partes de agua de 60° durante 15 minutos mediante un agitador rapido, el pigmento se filtra y se lava hasta eliminación de la sal.
- La torta húmeda de agua se seca a 70° y 15 Torr o
15. se somete en una suspensión de aproximadamente el 5 al 8% al desecado por pulverización.
- El polvo de pigmento finamente dividido obtenido muestra frente al material de partida propiedades considerablemente mejoradas y frente al producto de la amasadora
20. obtenido en el ejemplo 11 propiedades de color mejoradas y es estable a la floculación.
- Si se somete el pigmento bruto en igual forma, pero sin adición de nitrato de celulosa al molido de disolvente-
- sal, resulta un producto, que en la laca de ensayo y en el ensa-
25. yo de rociado-vertido-friccionado se encuentra claramente por debajo con respecto a la estabilidad a la floculación.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 8581/67 del 16.6.67 y 6907/68 del 9.1.68. existiendo en ellas unidad 5. de invención.

1. Procedimiento para la preparación de preparados de pigmento estables a la floculación, caracterizado porque un pigmento se mezcla con nitrato de celulosa y eventualmente otra materia de vehículo.

10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza sobre 100 partes de pigmento a lo sumo 20 partes de nitrato de celulosa.

15. 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza sobre 100 partes de pigmento, de 2 a 12 partes de nitrato de celulosa.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como otra substancia de vehículo, se utiliza una poliamida.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3



caracterizado porque como otra substancia de vehículo, se utiliza un éter de celulosa.

5. 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla del pigmento con el nitrato de celulosa se realiza bajo elaboración mecánica intensiva.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque la mezcla bajo amasado se realiza, de preferencia en presencia de sales.

10. 8. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque la mezcla se realiza bajo agitación.

9. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se trabaja en presencia de un disolvente orgánico.

15. 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque se trabaja en presencia de un disolvente miscible en agua.

11. Procedimiento, según las reivindicaciones 10 y 6, caracterizado porque el disolvente orgánico se elimina tras el proceso de mezcla con agua.



12. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se mezcla un pigmento con una solución de nitrato de celulosa y luego el pigmento impregnado se separa del disolvente.

13. Procedimiento para la preparación de preparados de pigmento estables a la floculación.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Junio de 1968

p.a.

p. p.

J. J. RODRIGUEZ

Firmado: JOSE RODRIGUEZ