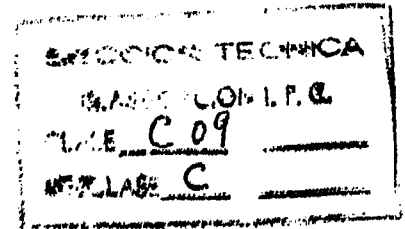




Case 6350/E

362,109



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARADOS DE PIG-
MENTOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME,
residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Para teñir los más diversos substratos se utilizan con ventaja pigmentos (o sea colorantes que son insolubles, o insolubles para los fines prácticos, no sólo en el agua, sino también en diversos disolventes orgánicos) al objeto de impedir una ulterior emigración o incluso el desteñimiento de los colorantes. Pero con frecuencia se presenta aquí la dificultad de distribuir con finura y uniformidad un polvo de pigmento en el substrato respectivo.
5. Para superar esta dificultad se suele recurrir
- 10.



- en la práctica a preparados pigmentarios en los que un pigmento en forma concentrada está distribuido en una materia de soporte apropiada. Un preparado pigmentario de este tipo debe satisfacer naturalmente
5. varias exigencias, para que pueda cumplir su finalidad. Así, por ejemplo, el pigmento debe tener ya, de una parte, buena y regular distribución en el preparado, y la materia de soporte del preparado debe ser apta para el fin previsto, es decir, compatible
10. con el substrato que al final se ha de teñir e incorporar con facilidad a él.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que los preparados que contienen un pigmento y/o un aclarador óptico de carácter pigmentario, además de una resina politerpénica y eventualmente 10%

15. a lo sumo, respecto al peso de resina politerpénica, de un polímero olefínico de peso molecular bajo, se prestan extraordinariamente para la pigmentación de los compuestos orgánicos de peso molecular elevado.

20. En calidad de pigmentos entran en cuenta para los preparados de este invento, por ejemplo, los inorgánicos, como el hollín, el polvo metálico, el dióxido de titanio, los hidróxidos férricos y el ultramarino; pero en particular los inorgánicos, como
25. por ejemplo, los de la clase de los colorantes azoicos,



antraquinónicos, ftalocianínicos, nitrosos, perinónicos, perilentetracarbondiimídicos, dioxacínicos, tioindigoides o quinacridónicos, además de los aclaradores ópticos de carácter pigmentario. También

5. pueden emplearse mezclas de diversos pigmentos o mezclas de pigmentos con aclaradores ópticos.

- Por resinas politerpénicas utilizables según este invento se entienden los polimerizados del pineno alfa o, preferentemente, beta, lo mismo
10. que las resinas politerpénicas modificadas, como, por ejemplo, las llamadas resinas terpenofenólicas, que se obtienen por adición de fenol a hidrocarburos terpénicos; o como, por ejemplo, los polimerizados mixtos de pineno y monómeros de vinilo. Las resinas
15. politerpénicas se conocen con diversos intervalos de fusión. Pueden hallarse más detalles en "Kirk-Othmer", Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 13, pág. 700 (1954); y en "Wagner und Sarx", Lackkunstharze, 4ª edición, pág. 57.

20. La proporción cuantitativa entre pigmento y resina politerpénica puede oscilar dentro de amplios límites, pero preferentemente se halla entre 9:1 y 1:4. Particularmente favorables resultan los preparados con una proporción de pigmento de 30 a 60 %.

25. Además de los componentes utilizables



según este invento se entienden los polimerizados del pineno alfa o, preferentemente, beta, lo mismo que las resinas politerpénicas modificadas, como por ejemplo, las llamadas resinas terpenofenólicas,

5. que se obtienen por adición de fenol a hidrocarburos terpénicos; o como, por ejemplo, los polimerizados mixtos de pineno y monómeros de vinilo. Las resinas politerpénicas se conocen con diversos intervalos de fusión. Pueden hallarse más detalles en "Kirk-Othmer",

10. Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 13, pág. 700 (1954); y en "Wagner und Sarx", Lackkunstharze, 4ª edición, pág. 57.

La proporción cuantitativa entre pigmento y resina politerpénica puede oscilar dentro de amplios

15. límites, pero preferentemente se halla entre 9:1 y 1:4. Particularmente favorables resultan los preparados con una proporción de pigmento de 30 a 60 %.

Además de los componentes utilizables según este invento, los preparados pueden contener

20. todavía otros coadyuvantes, como plastificadores, materias estabilizadoras o materias de relleno; por ejemplo, hasta el 10 % (respecto al peso de resina politerpénica) de polímeros olefínicos de peso molecular bajo.

25. Sin embargo, por lo general tales aditi-



vos son superfluos y en ciertos casos pueden tener influencia desventajosa, por ejemplo en la pigmentación de masas termoplásticas de fusión elevada, como los poliésteres o las poliamidas lineales.

5. La composición de los preparados pigmentarios se efectúa por mezcla íntima de los componentes; por ejemplo, mediante molturación en presencia de un líquido, de conveniencia un disolvente orgánico soluble en agua, como el metanol, el etanol, el isopropanol o la acetona.
- 10.

- Pueden emplearse a voluntad molinos usuales de bolas o de rodillos. Pero se utilizan con ventaja los molinos en los que una carga de bolas de vidrio, bolas de porcelana o bolas semejantes, o también una carga de guijarros duros o similares, se pone en movimiento por medio de un agitador apropiado. Común de tales formas de realización de los dispositivos desmenuzadores es la circunstancia de que los cuerpos auxiliares de la molturación tienen movilidad relativamente libre y pueden efectuar tanto movimientos fricativos como percutientes.
- 15.
- 20.

- Terminada la operación de molienda, se extrae el disolvente, de conveniencia por evaporación o, si se ha elegido un disolvente en el que la resina politerpénica empleada sea soluble, por decan-
- 25.



tación sobre un agente precipitante, en cuyo caso la resina disuelta se precipita luego sobre el pigmento y a continuación se aísla el preparado por filtración, lavado y secado.

5. Los preparados de este invento se pueden componer muy ventajosamente en una amasadora. La elaboración se efectúa preferentemente a temperatura elevada, en presencia de un cuerpo auxiliar de la molturación, de conveniencia una sal inorgánica, como el cloruro sódico, el cloruro potásico, el sulfato sódico o el cloruro de bario. Estas sales se pueden eliminar de nuevo sencillamente por lavado con agua. Se da además la adición de un disolvente orgánico, de preferencia un disolvente orgánico miscible con el agua, como, por ejemplo, etilenglicol, glicerina, éter monoetílico de glicol, metiletilcetona o alcohol diacetónico. Terminada la operación de amasadura, se quitan de la masa las sales y los disolventes, de conveniencia por tratamiento con agua. En muchos casos resulta ventajoso emplear, en lugar de los pigmentos puros, dispersiones acuosas de pigmento. Para este procedimiento, llamado "flush" o de barrido, se parte de conveniencia de una fusión de la resina politerpénica. Durante la operación de barrido, las partículas de pigmento emigran hacia dentro de



la resina y se segrega el agua.

En caso necesario, los preparados de pigmento obtenidos pueden desmenuzarse por los métodos usuales; por ejemplo, en un dispositivo molturador.

5. Gracias a la buena compatibilidad de las resinas politerpénicas con muchos medios de aplicación, los preparados pigmentarios según este invento pueden emplearse para pigmentar los más diversos materiales orgánicos de peso molecular elevado. Según el tipo
10. de resina politerpénica que se elija, cabe señalar como ejemplos: las materias sintéticas termoplásticas, como el cloruro de polivinilo, los copolimerizados de cloruro de vinilo con acetato de vinilo, las poliolefinas, como el polietileno o el polipropileno, el poliestireno,
15. el poliacrilonitrilo, el metacrilato de polimetilo, los copolimerizados de acrilonitrilo-butadieno-estireno, el caucho natural y el caucho sintético, los poliuretanos, los poliésteres y las poliamidas lineales y asimismo los ésteres de celulosa. De la serie de las lacas
20. o barnices y las pinturas cabe citar: los barnices de resina acrílica secables al aire y los termoendurecibles, los barnices de resina alquídica secables al aire, los barnices de resina alquidomelamínica termoendurecibles y asimismo los barnices de combinación nitro-
25. sos. Los preparados de este invento son también extraordina-



riamente aptos para componer tintas de imprimir, por ejemplo tintas de imprimir alcohólicas a base de etilcelulosa, tintas de imprimir a base de bencina y resinatos de calcio, tintas de imprimir de caucho clorado, tintas de imprimir de nitrocelulosa a base de alcoholes y/o ésteres, tintas de imprimir de resina poliamídica o de resina vinílica, etcétera.

Por otra parte, los preparados pigmentarios de este invento sirven para la pigmentación de fibras sintéticas, y más precisamente tanto de fibras de hilatura en fusión como de fibras hilables a partir de soluciones. Como ejemplos de fibras de hilatura en fusión cabe señalar las fibras de polipropileno, las fibras de poliamida y las fibras de poliéster; y como ejemplos de fibras hilables a partir de soluciones, las fibras de acetato de celulosa, las fibras de poliacrilonitrilo, las fibras de cloruro de polivinilo y las fibras de poliuretano.

Estos preparados se distinguen por excelente capacidad de distribución y cundimiento y con ellos se obtienen en las masas termoplásticas, los barnices, las tintas de imprimir, las fibras, etcétera, que se han mencionado tinturas puras y uniformes.

En los ejemplos que siguen, las partes



significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

5. EJEMPLO 1

- a) En una amasadora se amasan a temperatura de 60 a 65°, durante 6 horas, 36 partes de beta-cuproftalocianina bruta, 36 partes de resina politerpénica (Croturez D, de la Crosby Chem. Inc.), 180 partes de cloruro sódico molido y 14,5 partes de dietilcarbitol. Se deshace la masa en la amasadora por adición de 50 partes de hielo e isopropanol en la proporción 4:1 y se granula prosiguiendo el amasamiento durante 30 minutos. Se somete el granulado a una molturación en húmedo con unas 3000 partes de agua, en molino coloidal de dientes, hasta granulación finísima. A continuación se filtra y se lava con agua para eliminar el disolvente y las sales.
10. Secando la torta del filtro en el armario de vacío, a temperatura de 70 a 80°, se obtiene un preparado pigmentario que da tinturas azules puras y uniformes.
15. Si en lugar de Croturez D se utiliza la resina politerpénica Nirez 1125 (Heyden-Newport), se
- 20.
- 25.



obtiene un preparado pigmentario de propiedades igualmente buenas.

- c) Si en lugar de Croturez D se utiliza la resina politerpénica Escorez 4110 (Esso Standard),
5. se obtiene asimismo un preparado pigmentario igualmente bueno.

EJEMPLO 2

10. a) En una amasadora se amasan durante 6 horas 36 partes de beta-cuproftalocianina bruta, 36 partes de una resina terpenofenólica (Nirez V 2040, de la Heyden Newport Chem. Corp.), 180 partes de cloruro sódico molido y 18 partes del alcohol diacetónico.
15. Se deshace la masa por adición de 50 partes de agua y se la granula en la amasadora. El granulado se somete a una molturación en húmedo con unas 3000 partes de agua, en un molino coloidal de dientes, y se elabora de la misma manera que en el Ejemplo 1. Con el
20. preparado así obtenido se tiñen con matiz azul uniform masas plásticas, barnices, tintas de imprimir y fibras.
- b) Si en lugar de la beta-cuproftalocianina se emplean 36 partes de hollín Printex 300 (Degussa),
25. se obtiene un preparado de negro con el que se logran

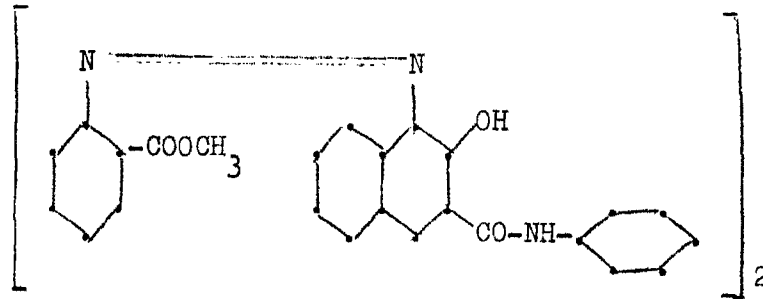


barnices, tintas de estampar o fibras de color negro profundo.

c) Si en lugar de la beta-cuproftalocianina se emplean 36 partes del colorante disazoico rojo de la fórmula

5.

10.



se obtiene un preparado que da tinturas rojas vivas.

15.

EJEMPLO 3

20.

25.

Se funden en una amasadora, por calentamiento con vapor, 50 partes de una resina terpénica modificada (Terpalyn A9, de la Hercules). Se introducen en la fusión sucesivamente 200 partes de una torta de filtro acuosa que contiene 50 partes de verde de policloro-cuproftalocianina y se lava por barrido. Después de separar el agua segregada, se prosigue el amasamiento de la fusión hasta sequedad



y hasta que se ha alcanzado la finura deseada de distribución del pigmento y a continuación se la deja solidificada por enfriamiento. La fusión, una vez solidificada, se pulveriza. El preparado que así
5. se obtiene sirve, igual que los preparados de los Ejemplos 1 y 2, para pigmentar barnices, tintas de imprimir, fibras para hilar, materias sintéticas, etcétera.

10. EJEMPLO 4

Se rebozan en seco con 2 partes del preparado pigmentario obtenido según el Ejemplo 2, a), 98 partes de poliamida a base de epsilon-capro-
15. lactama (poliamida 6), en forma de recortes. Los recortes rebozados se hilan en una extrusora, a 290-295°. El hilo así obtenido presenta coloración azul profunda, uniforme y de grandes propiedades de solidez a la luz y a la humedad. Si en lugar del pre-
20. parado pigmentario del Ejemplo 2, a), se utiliza el preparado de negro obtenido según el Ejemplo 2, b), se obtienen fibras teñidas de negro profundo.



EJEMPLO 5

(Barniz al fuego de resina acrílica)

Se deslíen por agitación 5 partes del

5. preparado azul obtenido según el Ejemplo 1, a), en 20 partes de disolvente de esta composición:

50 partes de Solvesso 150

15 partes de acetato de butilo

5 partes de Exkin II (agente deslizante)

10. 25 partes de metil-isobutil-cetona

5 partes de aceite de silicona (1 % en Solvesso 150).

Una vez lograda la distribución fina

15. y completa (según el agitador, al cabo de unos 15 a 60 minutos), se añaden los agentes aglutinantes, a saber:

48,3 partes de Baycryn L 530 (51 % en xileno/
butanol 3:1) y

23,3 partes de Maprenal TTX (55 % en butanol).

20. Después de breve homogeneización, se aplica y se cuece el barniz por los métodos usuales (cocción, una hora a 110°). Los barnizados resultantes se distinguen por un deslizamiento muy bueno, gran brillo y excelente finura de distribución del pigmento.
- 25.



Si en lugar del preparado del Ejemplo 1, a), se utilizan 5 partes del preparado obtenido según el Ejemplo 1, b), se obtiene una tintura igualmente buena del barniz.

5. Si en lugar del preparado del Ejemplo 1, a), se utilizan 5 partes del preparado obtenido según el Ejemplo 1, c), se obtiene asimismo una tintura excelente del barniz.

10. EJEMPLO 6

(Barniz al fuego de alquidomelamina)

- Con ayuda de un agitador de discos dentados que actúa con 3000 vueltas por minuto se distribuyen 8 partes del preparado pigmentario obtenido según el Ejemplo 1, b), en 22 partes de una mezcla de disolvente constituida por:

- 10 partes de xileno
4 partes de éter monoetílico de etilenglicol
4 partes de éster butílico de ácido acético
20. 2 partes de n-butanol
1 parte de deslizante y
1 parte de solución de aceite de silicona al 1 % en xileno,

- durante 35 minutos y a la temperatura ambiente. Una vez lograda la distribución fina completa, se añaden,
- 25.



continuando la agitación, los aglutinantes siguientes:

5. a) 23,5 partes de una solución al 80 % de una resina alquídica a base de un ácido graso sintético en xileno (cardura 30, de la Shell)
- b) 25,0 partes de una solución al 75 % de una resina alquídica a base de ácido graso de peso molecular bajo en xileno (Alkydal F 25, de la Bayer) y
10. c) 21,5 partes de una solución al 75 % de una resina de melamina butilada, en butanol (Cibamin M 86, de Ciba).

Al cabo de 15 minutos de agitación se aplica el barniz de la manera ordinaria y se le endurece a 135° durante 30 minutos. Se obtiene un barniz azul impecablemente pigmentado.

Si en lugar del preparado del Ejemplo 1, b), se utilizan 8 partes del preparado según el Ejemplo 1, c), se obtiene un barnizado equivalente.

20. Si se utilizan 8 partes del preparado pigmentario rojo obtenido según el Ejemplo 2, c), se obtiene asimismo un barnizado rojo equivalente.



EJEMPLO 7

(Cloruro de polivinilo blando)

Se mezclan

5. 0,08 partes del preparado según el Ejemplo 3
1,0 partes de dióxido de titanio, variedad
rutilo, Kronos RN 56
13,3 partes de cloruro de polivinilo del tipo
G (Lonza) y
10. 7,3 partes de ftalato de dioctilo.

y se lamina la mezcla a 150° durante 5 minutos
en una calandria de dos rodillos. Se obtiene una
hoja teñida uniformemente de verde. No se advierte
merma de la capacidad de migración a causa de la

15. resina politerpénica.

En lugar del preparado según el
Ejemplo 3, pueden emplearse con el mismo buen resul-
tado los preparados según los Ejemplos 1 a, 1 b, 1 c,
2 a, 2 b y 2 c.

- 20.

EJEMPLO 8

(Cloruro de polivinilo)

Se empasta en 3 partes de ftalato de

25. dioctilo 1 parte del preparado según el Ejemplo 1,



a), y se hincha la pasta durante 16 horas. Luego se la dispersa durante 15 minutos con un disco dentado.

5. La pasta se mezcla con 200 partes de un plastisol que contiene 57 % de cloruro de polivinilo, 38 % de plastificante y agente de estabilización y 5 % de blanco de titanio y se la agita. Se obtiene un recubrimiento de cloruro de polivinilo pigmentado con impecable homogeneidad.

10. En lugar del preparado según el Ejemplo 1, a), se emplean con el mismo buen resultado los preparados según los Ejemplos 1 b, 1 c, 2 a, 2 b, 2 c y 3.

15. EJEMPLO 9

(Tinta de imprimir)

Se dispersan durante 15 minutos, con un agitador de disco dentado:

20. 10 partes del preparado según el Ejemplo 1, a)
20 partes de caucho clorado (PARLON 55, de la Hercules)
10 partes de tolueno y
60 partes de tricloroetileno.
25. Con la tinta de imprimir así obtenida



se imprime una hoja de aluminio forrada de resina
vinílica. Se obtiene una impresión de color unifor-
me y de muy buena adherencia.



N O T A

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. 80/68 del 4.1.68.

5. 1. Procedimiento para la obtención de preparados de pigmento, caracterizado por mezclarse íntimamente un pigmento y/o un aclarador óptico con una resina politerpénica.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por mezclarse el pigmento con la resina politerpénica en una amasadora, de preferencia con adición de agentes auxiliares de la molturación y, eventualmente, también de disolventes.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por amarse una pasta acuosa de pigmento con la resina terpénica, a temperatura elevada, y eliminarse el agua segregada.
20. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado porque los preparados comprenden un pigmento y/o un aclarador óptico, además de una resina politerpénica y, eventualmente, 10% a lo sumo, respecto al



paso de resina politerpénica, de un polímero olefínico de peso molecular bajo.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado por utilizarse como resina politerpénica un polimerizado del beta-pineno.

6. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por utilizarse como resina politerpénica una resina politerpénica modificada con fenol (resina terpenofenólica).

10. 7. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado porque los preparados contienen 20 a 90% de pigmento y/o aclarador óptico.

15. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los preparados contienen 30 a 60% de pigmento y/o aclarador óptico.

9. Procedimiento para la obtención de preparados de pigmento.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 3 de Enero de 1969
p.a.

L. P. **JOSE RODRIGUEZ**

Firmado: JOSE RODRIGUEZ