

CAS 6803/E



381313

SECC.	INICA
CAS. CLASIFICACION	C
CLASE C 09	
SUBCLASE B	

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
nº 363.417, por "PROCEDIMIENTO PARA COMPOSER PREPARADOS
DE PIGMENTO", 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, para 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. Para superar esta dificultad se suele recurrir en la práctica a preparados pigmentarios en los
- 5.
- 10.



381313

que un pigmento en forma concentrada está distribuido en una materia de soporte apropiada. Un preparado pigmentario de este tipo debe satisfacer naturalmente varias exigencias, para que pueda cumplir su finalidad. Así,

5. por ejemplo, el pigmento debe tener ya, de una parte, buena y regular distribución en el preparado y, de otra parte, la materia de soporte del preparado debe ser apta para el fin previsto, es decir, compatible con el substrato que al final se ha de teñir e incorporable con facilidad a él.
- 10.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los preparados que contienen un pigmento y/o un aclarador óptico de carácter pigmentario más una celulosa que está esterificada, de una parte, por los radicales de un ácido carboxílico alifático o cicloalifático y, de otra parte, por los radicales de un ácido benzoico, fenilacético o cinámico se prestan extraordinariamente bien para pigmentar los compuestos orgánicos de peso molecular alto y más precisamente, en particular, los barnices de resina acrílica endurecibles térmicamente.

- 15.
- 20.

En calidad de pigmentos para los preparados de este invento entran en cuenta, por ejemplo, los inorgánicos, como el hollín, los polvos metálicos, el dióxido de titanio, los hidróxidos férricos, el verde de óxido de cromo, el anaranjado de molibdato y el ultramarino; pero en particular los orgánicos, como, por ejemplo, los

- 25.

381313



- de la clase de los colorantes azoicos, antraquinónicos, ftalocianínicos, nitrosos, perinónicos, perilentetracarbo diimídicos, dioxacínicos, tioindigoides, isoindolinónicos o quinacridónicos, además de los aclaradores ópticos de carácter de pigmentario. También pueden emplearse mezclas de diversos pigmentos o mezclas de pigmentos con aclaradores ópticos.
- 5.

- Los derivados de celulosa que forman la base de los preparados de este invento contienen en concepto de radical de un ácido carboxílico alifático, por ejemplo, un radical de acetilo, propionilo, crotonilo o, en particular butirilo y en concepto de radical benzoílico, por ejemplo, un radical benzoílico substituído por átomos de halógeno, por grupos alquílicos o por grupos alco-xílicos, pero en especial un radical benzoílico insubsti-tuído. A título de ejemplos cabe señalar:
- 10.
- 15.

- el acetobenzoato de celulosa,
el propionobenzoato de celulosa,
el benzoato de crotonato en celulosa,
20. el benzoato de crotonato en celulosa,
el benzoato de estearato de celulosa,
el hexahidrobencato de benzoato de celulosa,
el aceto- o-clorobenzoato de celulosa,
el propiono-o-metoxibenzoato de celulosa,
25. el propiono-o-metilbenzoato de celulosa,
el aceto-fenilacetato de celulosa
y el aceto-cinamato de celulosa.

381313



pero en particular el butirato de benzoato de celulosa. Este presenta preferentemente un contenido de butirilo de 35 a 45 %, un contenido de benzoílo de 15 a 22 % y un contenido de hidroxilo libre de 0,5 a 3,5 %.

5. La relación cuantitativa entre el pigmento y el derivado de celulosa puede variar dentro de amplios límites. La proporción de pigmento se halla sin embargo preferentemente entre el 20 y el 90 %. Particularmente favorables resultan los preparados con una proporción de pigmento de 40 a 60 %.

10. Además de los derivados de celulosa que cabe emplear según este invento, los preparados pueden contener todavía otros ésteres de celulosa (por ejemplo, acetobutirato de celulosa o acetopropionato de celulosa) u otros coadyuvantes, como plastificantes, estabilizadores o materias de relleno.

15. 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.

20. 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
- 25.

381313



- de guijarros duros, arena 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.
- 5.
- Terminada la operación de molienda, se extrae el disolvente, de conveniencia por evaporación o, si se ha elegido un disolvente en el que el éster celulósico empleado sea soluble, por decantación en un agente precipitante, en cuyo caso el éster celulósico disuelto se precipita sobre el pigmento, y a continuación se aísla el preparado por filtración, lavado y secado.
- 10.
- 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 recomienda 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 ope-
- 15.
- 20.
- 25.



381313

ración de amasadura, se quitan de la masa las sales y los disolventes, de conveniencia por tratamiento con agua.

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

10. Gracias a las propiedades especiales de solubilidad y compatibilidad de la materia de vehículo de los preparados pigmentarios de este invento, éstos son particularmente aptos para la pigmentación de pinturas y barnices, de tintas de imprimir y de fibras hiladas a partir de soluciones. Asimismo se puede pigmentar con ellos una serie de materias artificiales termoplásticas, como por ejemplo el acetato de celulosa. De la serie de los barnices y las pinturas cabe citar: los barnices de resina acrílica que se secan al aire y se endurecen térmicamente; tipos especiales de barnices de resina alquídica que se secan al aire y de barnices de resina de alquido-melamina que se endurecen térmicamente; y asimismo barnices de combinaciones nitradas, barnices de resina de sílicona y barnices de combinaciones nitradas, barnices de resina de sílicona y barnices de resina epóxida. De la serie de las tintas de imprimir cabe señalar a título de ejemplos las hechas a base de nitrocelulosa. Sirven además para la pigmentación de resinas de colada, por ejemplo resinas de poliéster o resinas epóxidas, lo mismo que de barnices
- 15.
- 20.
- 25.



381313

poliuretánicos y de masas para extender o recubrir.

- Particular interés tienen los preparados de este invento para teñir los barnices de resina acrílica. La pigmentación de barnices de resina acrílica termoplásticos, y sobre todo termoendurecibles, plantea, como es sabido, dificultades muy grandes. A causa de su composición química, estas resinas de barniz tienen mala capacidad para admitir el pigmento, la cual se manifiesta por la defectuosa tendencia al envolvimiento de las partículas individuales de pigmento con el aglutinante. Este inconveniente se exterioriza, en las películas de barniz de resina acrílica aplicadas y secadas, por abrillantamiento defectuoso, mala adherencia y elasticidad y también un comportamiento en la intemperie mediano y, para pinturas de alta calidad (como, por ejemplo, los barnices para automóviles), a menudo insuficiente. Por la intensa incorporación de los pigmentos a los derivados de celulosa reivindicados como material de soporte que se produce al componer los preparados de este invento, se logra, además de una buena distribución de los pigmentos, su envolvimiento regular con un aglutinante compatible con los barnices acrílicos. Para el usuario de estos preparados, además, la tediosa, complicada y costosa operación de dispersar los pigmentos en el aglutinante se reemplaza por un sencillo proceso de aplicación, que en breve tiempo conduce a una perfecta disgregación de los preparados pigmentarios en los disolventes del barniz.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



381313

Los barnices de resina acrílica pigmentados con empleo de los preparados de este invento se distinguen por extraordinaria capacidad de abrillantamiento, muy buena adherencia y elasticidad y asimismo considerable

5. mejora de la resistencia a la intemperie y de la resistencia al agua. Se los puede aplicar también por el procedimiento de "coil-coating". Además, con el empleo de los preparados de este invento se reprime la tendencia a la floculación de diversos pigmentos, como el azul de ftalocianina, que siempre existe en estas clases de barnices.
- 10.

Los preparados pigmentarios de este invento sirven también para la preparación de fibras de hilatura teñidas, como por ejemplo fibras de acetato de celulosa, fibras de poliacrilonitrilo y fibras de poliuretano.

15.

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

20.

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.

25.

381313



Ejemplo 1

- En una amasadora se amasan a 70°, durante 6 horas, 1 parte de beta-cuproftalocianina bruta, 1 parte de benzoato de butirato de celulosa, 4 partes de cloruro sódico molido y 0,6 partes de alcohol diacetónico. Mediante adición de 1 parte de agua se granula la pasta amasada y a continuación se la somete a molturación húmeda con empleo de unas 50 a 100 partes de agua. Se filtra la suspensión resultante, se la exime de disolventes y de sales por lavado con agua y se seca en la cámara de vacío la torta de filtro resultante. Se obtiene un polvo derramable, apto, por ejemplo, para la pigmentación de barnices de resina acrílica secables al aire, de barnices de resina acrílica termoendurecibles, de barnices de resina alquido-melamínica, de barnices nitro de combinación, de barnices (y también tintas de estampar) nitro solubles en los ésteres, de barnices de resina de silicona, de barnices de resina epóxida de 2 1/2-acetato de celulosa o de resinas para colada.
- 5.
- 10.
- 15.

El butirobenzoato de celulosa empleado en el primer párrafo se obtiene por el procedimiento de la patente inglesa 313 408, de la manera siguiente:

20.

a) Esterificación con ácido benzoico:

Se mezclan 73,2 partes de ácido benzoico (100 % de exceso), 102,6 partes de anhídrido cloroacético (100 %

381313



de exceso), 0,9 partes de perclorato de magnesio y 60 partes de ácido monocloroacético y se agita durante 20 minutos a 55°, con lo cual se origina una solución límpida. Se agregan entonces 51 partes de celulosa Avicel (al 95,4 %)

5. y se agita a 65° durante 2 1/2 horas. Luego se vierte la mezcla reaccional en 1000 volúmenes de metanol, se filtra, se lava con metanol y se seca a temperatura de 60 a 65° en la cámara de vacío.

b) Esterificación con ácido butírico:

10. Se mezclan 94 partes de ácido butírico normal (100 % de exceso), 182 partes de anhídrido cloroacético (100 % de exceso) y 0,75 partes de perclorato de magnesio y se agita a 40° hasta que se origina una solución límpida. Se añaden entonces rápidamente 63,3 partes del benzoato de celulosa obtenido según el párrafo a) y se agita durante 3 horas a 65°. Luego se vierte la masa reaccional en 1000 volúmenes de metanol y se diluye con 2000 volúmenes de agua la suspensión resultante. A continuación se filtra, se lava el residuo del filtro con

15. agua y se le seca en la cámara de vacío.

20.

381313



Ejemplo 2

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a 80°, durante 2 horas:

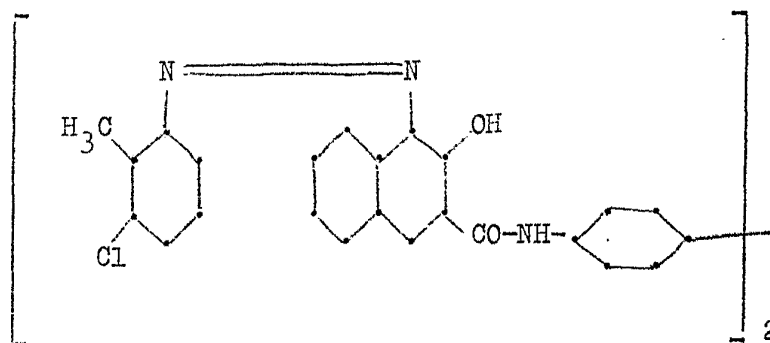
- 1 parte de verde de policloro-cupro-ftalocianina
- 5. 1 parte de butirobenzoato de celulosa,
- 2 partes de cloruro sódico y
- 0,5 partes de alcohol diacetónico.

Se descompone por adición de 0,6 partes de agua la pasta amasada resultante y se granula. La elaboración final se efectúa tal como se ha indicado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a unos 70°, durante 6 horas:

- 15. 1 parte del colorante diazoico rojo de la fórmula,



- 20. 1 parte de butirobenzoato de celulosa
- 4 partes de cloruro sódico y



381313

0,6 partes de alcohol diacetónico.

Se descompone por adición de 0,9 partes de agua la pasta amasada resultante y se granula. La elaboración final se efectúa tal como se ha indicado en el Ejemplo 1.

5.

Ejemplo 4

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a unos 80° durante 6 horas:

- 10. 1 parte de amarillo de flavantrona
- 1 parte de butirobenzoato de celulosa
- 3 partes de cloruro sódico y
- 0,5 partes de alcohol diacetónico.

Se descompone por adición de 0,7 partes de agua la pasta amasada resultante y se granula. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1.

15.

Ejemplo 5

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a unos 70°, durante 4 horas:

- 20. 1 parte de 4,4',7,7'-tetraclorotioíndigo
- 1 parte de butirobenzoato de celulosa
- 5 partes de cloruro sódico y
- 0,65 partes de alcohol diacetónico.

381313

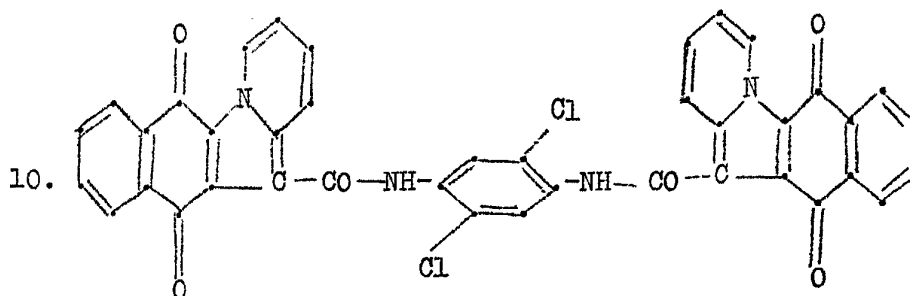


Se descompone por adición de 1 parte de agua la pasta amasada resultante y se granula. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6

5. De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a unos 50°, durante 4 horas:

1 parte del pigmento pirrocolínico rojo de la fórmula



15. 1 parte de butirobenzoato de celulosa
4 partes de cloruro sódico y
0,8 partes de alcohol diacetónico.

Se descompone por adición de 1 parte de agua la pasta amasada resultante y se granula. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1.

14-3
381313

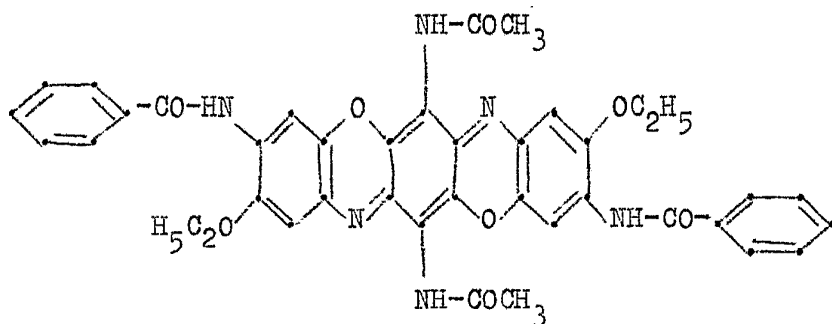


Ejemplo 7

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a unos 70°, durante 6 horas:

- 1 parte del pigmento dioxacínico morado de la fórmula

5.



- 1 parte de butirobenzoato de celulosa
10. 4 partes de cloruro sódico y
0,6 partes de alcohol diacetónico.

Se descompone por adición de 1 parte de agua la pasta amasada resultante y se granula. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1.

15.

Ejemplo 8

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a unos 60°, durante 4 horas:

- 1 parte de rojo de gamma-quinacridona
2 partes de butirobenzoato de celulosa
20. 4 partes de cloruro sódico y

381313



0,9 partes de alcohol diacetónico.

- Se descompone por adición de 1 parte de agua la pasta amasada resultante y se granula. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1. Se obtiene un preparado con 33,3 % de pigmento.
- 5.

Ejemplo 9

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a unos 65°, durante 2 horas:

- 3 partes de hollín Philblack O (Phillips Petroleum)
1 parte de butirobenzoato de celulosa
3 partes de cloruro sódico y
3,2 partes de alcohol diacetónico.
- 10.

- Se descompone por adición de 1 parte de agua la pasta amasada resultante y se granula. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1. Se obtiene un preparado negro con 75 % de hollín.
- 15.

Ejemplo 10

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se amasan a unos 70°, durante 2 horas:

- 1 parte de anaranjado de molibdato
(rojo fuego mineral SGGG de la firma Siegle)
1 parte de butirobenzoato de celulosa y
- 20.

16
381313



0,3 partes de alcohol diacetónico.

Se descompone por adición de 1 parte de solución acuosa al 25 % de cloruro sódico la pasta amasada resultante, se granula y se procede a la elaboración final como en el Ejemplo 1.

5.

Ejemplo 11

(Barniz al fuego de resina acrílica)

Se deslíen 8 partes del preparado obtenido según el Ejemplo 1 en 20 partes de disolvente de esta composición:

10.

- 50 partes de Solvesso 150
- 15 partes de acetato de butilo
- 5 partes de Exkin II (regulador de la fluencia)
- 25 partes de metil-isobutilcetona
- 5 partes de aceite de silicona (1 % en Solvesso 150)

15.

Una vez lograda la distribución perfectamente fina (según el tipo del agitador, al cabo de 15 a 60 minutos), se añaden los aglutinantes, a saber:

20.

- 48,3 partes de Baycryl L 530 (al 51 % en xileno/butanol 3:1) y
- 23,7 partes de Maprenal TTX (al 55 % en butanol).

Después de breve homogeneización, se aplica el

38131



5. barniz por los métodos usuales, como rociadura y sumersión o, especialmente para el revestimiento continuo de chapas metálicas, en el procedimiento de "coil-coating", y se le cuece (cocción, 30 minutos a 130°). Los barnizados azules que se obtienen se distinguen por muy buena contextura, gran brillo y excelente finura de distribución del pigmento, lo mismo que por sobresalientes propiedades de resistencia a la intemperie.

10. En lugar del preparado obtenido según el Ejemplo 1, pueden utilizarse con resultado igualmente bueno los preparados obtenidos según los Ejemplos 2 a 10.

Ejemplo 12

(Barniz al fuego de resina alquido-melamínica)+

15. Con ayuda de un agitador de disco dentado que gira a 3000 revoluciones por minuto, se distribuyen 8 partes del preparado pigmentario obtenida según el Ejemplo 1, a la temperatura del ambiente y durante 35 minutos, en 22 partes de la mezcla siguiente de disolvente:

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



381313

8 partes de éster butílico de ácido acético y
2 partes de ciclohexanona,
a la temperatura del ambiente y en el curso de 35 minutos.

Una vez lograda la distribución perfectamente fina, se añade, mientras se prosigue la agitación, una solución de aglutinante constituida por:

- 68,5 partes de resina de silicona UD 160
(BAYER), al 75 % en xileno/butanol
8:2
10. 1 parte de titanato de butilo polímero y
0,5 partes de naftenato de plomo con 30 % de
contenido de plomo.

Al cabo de 15 minutos de agitación, se aplica el barniz de la manera ordinaria o por el procedimiento "coil-coating" y se le endurece a 200° durante 30 minutos.

En lugar del preparado obtenido según el Ejemplo 5 pueden utilizarse con resultado igualmente bueno los preparados obtenidos según los Ejemplos 1 a 4 y 6 a 10.

Ejemplo 14

20. (Barniz de resina epóxida)

De la misma manera que en el Ejemplo 12, se distribuyen 5,0 partes del preparado pigmentario obtenido según el Ejemplo 1 en 23,0 partes de una mezcla de



381313

disolvente constituida por:

- 3,0 partes de n-propanol
 - 6,0 partes de éter monoetílico de etilenglicol
 - 6,0 partes de acetato de éter etílico de etilenglicol y 8,0 partes de xileno.
- 5.

Prosiguiendo la agitación, se agregan 53,2 partes de la solución de aglutinante I, constituida por:

- 21,3 partes de Araldit 5097 (CIBA)
 - 14,4 partes de alcohol diacetónico
 - 3,2 partes de o-diclorobenceno y
 - 14,3 partes de xileno,
- 10.

lo mismo que 18,8 partes de la solución de aglutinante II, constituida por una solución de 75 % de Cibamin H 53 (CIBA) en butanol.

15. Al cabo de 15 minutos de agitación, se aplica el barniz de la manera ordinaria y se le endurece a 180° durante 30 minutos.

20. En lugar del preparado obtenido según el Ejemplo 1, pueden emplearse, con resultado igualmente bueno los preparados obtenidos según los Ejemplos 2 a 10.

381313



Ejemplo 15

(Resina epóxida de colada)

Se obtiene una resina de colada pigmentada de modo excelente, por mezcla de:

5. 87,26 partes de Araldit GY-250 (CIBA)
- 3,64 partes del preparado del Ejemplo 1 y
- 9,10 partes del endurecedor HY-951 (CIBA)

Por vertimiento en moldes y endurecimiento consecutivo, se obtienen probetas teñidas uniformemente de azul.

10.

22
381313



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. 10135/69 del 2 de Junio de 1.969 y 7203/70 del 14 de Mayo de 1.970.

5.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 363.417, por Procedimiento para componer preparados de pigmento, caracterizadas por mezclarse íntimamente un pigmento y/o un aclarador óptico con una celulosa que está esterificada, de una parte, por los radicales de un ácido carboxílico alifático o cicloalifático, y de otra parte, por los radicales de un ácido benzoico, fenilacético o cinámico.

10.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por mezclarse el pigmento con un butirobenzoato de celulosa en una amasadora, de preferencia con adición de agentes auxiliares de la molturación y eventualmente también disolventes.

15.

3. Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque se utiliza un butirobenzoato de celulosa con un contenido de butirilo del 35 al 45 %, un contenido de benzoílo del 15 al 22 % y un contenido de hidroxilo libre del 0,5 al 3,5 %.

20.



- 23 -
381313



4. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se obtienen preparados que contienen 20 a 90 % de pigmento y/o aclaradores ópticos y 80 a 10 % de butirobenzoato de celulosa.
5. Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque se obtienen preparados que contienen 40 a 60 % de pigmento y 60 a 40 % de butirobenzoato de celulosa.
6. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque además del butirobenzoato de celulosa se utiliza un acetobutirato de celulosa.
7. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque en calidad de pigmento, se utiliza un pigmento orgánico o un pigmento coloreado o blanco inorgánico.
8. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 363.417, por Procedimiento para componer preparados de pigmento.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 1º de Julio de 1.970

p.a.

JAI ME I...
FIRMADO: ROQUE SANZ BARRERO