

409235



409235

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 005-Sp.

F.C. 4-II-75

Int. Cl.: C09B

Memoria Descriptiva

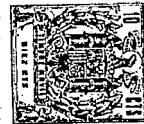
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARADOS DE PIGMENTOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de pigmentos pulverulentos, de intenso color y brillantes.

5. Muchos pigmentos se obtienen en su fabricación primeramente como productos en bruto, cristalinos,

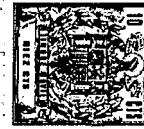


409235

bastos, con un color muy débil y amortiguado y que por lo tanto no son adecuados para ser usados como pigmentos.

5. Ya es conocido que a partir de estos productos en bruto se pueden obtener pigmentos de fuerte color sí se molturan en presencia de sal y de diferentes agentes auxiliares tales, como, por ejemplo, xileno, alcoholes, monoésteres de glicerina y ácido oléico, hidrocarburos alifáticos clorados (Véase por ejemplo Moser and Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publishing Corp., New York, pág. 152 y s.). Esta molturación con sal es un proceso muy costoso, ya que la molturación necesita un tiempo muy largo (12 - 18 h.), se ha de realizar en presencia de grandes cantidades de sal y la sal se ha de extraer a continuación totalmente por lavado. También se conoce que es posible obtener pigmentos de fuerte intensidad de color si los productos en bruto se disuelven en ácidos concentrados y los pigmentos se precipitan finamente cristalinamente mediante adición de agua. El procedimiento tiene la desventaja de que solamente se pueden preparar soluciones de pigmento muy diluidas y la eliminación del ácido representa un gran problema.
- 10.
- 15.
- 20.

25. También se ha propuesto molturar las dispersiones de pigmento en presencia de agentes tensioactivos y/o aglutinantes en molinos agitadores de alta velocidad. Si bien de esta manera se pueden obtener pigmentos finamente divididos, la desventaja de este procedimiento consiste, sin embargo, en que se obtienen pigmentos que contienen agentes tensioactivos cuyo comportamiento tensioactivo necesario para la fina distribución de los pigmentos en la fabricación de pinturas y lacas producen una
- 30.



409235

5. serie de perturbaciones, por ejemplo, los agentes tensioactivos reducen la resistencia al agua de las estampaciones y las lacas o fomentan el emulsionado en las tintas para la impresión de libros u offset. También se obtienen pigmentos que están mezclados con aglutinantes y que limitan considerablemente el margen de aplicación, ya que para cada campo de aplicación de los pigmentos se han de emplear solamente aglutinantes determinados.

10. Entre los agentes tensioactivos empleados se encuentran también las sales de ácidos orgánicos de cadena larga, cuyo carácter tensioactivo se puede debilitar por la acidificación. Las mencionadas sales de ácidos orgánicos no fomentan sin embargo en forma suficiente la desmenuzación y por lo tanto tampoco permiten la molturación de pastas de pigmento altamente concentradas.

15. Se ha descubierto ahora que los pigmentos que se obtienen en la fabricación (por lo general de cristales bastos) se pueden transformar en forma sencilla, por molturación, en preparados de pigmentos de alta intensidad de color y brillantes, en caso dado pulverulentos, que están libres de sustancias que producen las perturbaciones arriba mencionadas en la preparación de tintas de estampación y lacas, si las dispersiones o pastas acuosas de estos pigmentos se molturan bajo adición de un 0,1 a 50 %, referido al pigmento, de aquellos agentes tensioactivos saponificables en forma ácida o alcalina, que en un resto a disociar por saponificación muestran como mínimo un grupo que los hace hidrosolubles, después de la molturación se efectúa la saponificación y los pigmentos se aíslan en la forma usual, por ejemplo, por succión,

20.

25.

30.

409235



5. lavado y secado. Los agentes tensioactivos según la presente invención, presentes durante la molturación, fomentan la desmenuzación de las partículas de pigmento y permiten la molturación de pastas de pigmento altamente concentradas.

Agentes tensioactivos adecuados son, por ejemplo, los ésteres parciales de ácidos polibásicos de fórmula



en la que R_1 significa un resto alquilo con más de 6 átomos de carbono o un resto alcarilo con más de 4 átomos de carbono en el grupo alquilo estando libre de grupos que les hagan hidrosolubles, A significa un resto poli-

15. valente de un ácido polibásico, tal como, por ejemplo, $-SO_2-$, $-PO(OH)-$, $-PO(OR)-$, $-SO_2B-SO_2$, $-SO_2-B-CO-$, $-CO-B-CO-$, donde B significa un resto alquileno o arile-

20. no inferior, que, en caso dado, puede estar sustituido, especialmente, por ulteriores grupos carboxilo, éster o sulfo y X significa H ó el resto de un catión; cationes preferentes son los metales alcalinos y amonio.

25. Bajo los restos alquilo se entienden los restos alquilo de cadena recta e insaturados, de cadena recta y ramificados, en caso dado interrumpidos por heteroátomos, tales como N, O, P, S y sustituidos, por halógeno, nitro, alcoxi, libres de grupos que los hagan hidro-

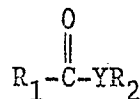
30. solubles, especialmente también aquellos con una agrupación carbonamida o sulfonamida. Asimismo, se han de entender bajo los grupos arilo alquilados los representantes, en caso dado ulteriormente sustituidos, carbocíclic-



co- o heterocíclico- aromáticos, preferentemente los grupos fenilo o naftilo.

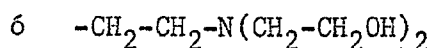
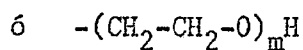
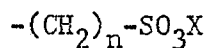
Agentes tensioactivos adecuados son además los ésteres de ácidos carboxílicos, de fórmula general

5.



en la que Y significa O ó NH, R_1 tiene el significado arriba indicado y R_2 significa

10.

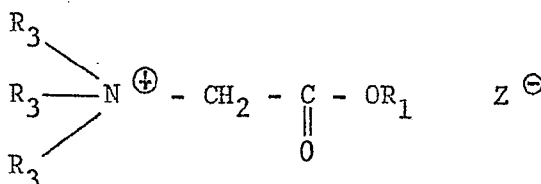


donde n significa un número entero de 2 a 4, m representa un número entero inferior a 3 y X tiene el significado arriba indicado.

15.

Esteres de fórmula general

20.



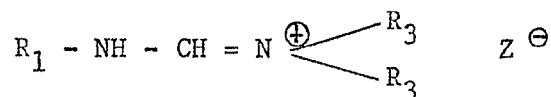
en la que R_3 son iguales o diferentes y significan H, arilo, aralquilo inferior y alquilo inferior, Z significa un anión y R_1 tiene el significado arriba indicado.

25.

Formas de ejecución preferentes contienen como anión, haluro, sulfato o metosulfato.

Salas de formamidina de fórmula

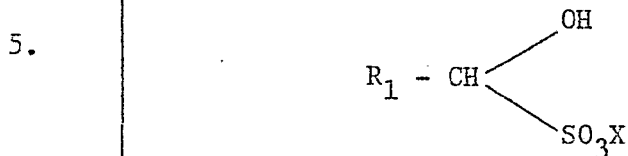
30.





en la que R_1 , R_2 y Z tienen los significados arriba indicados.

Productos de adición de bisulfito de fórmula



en la que R_1 y X tienen los significados arriba indicados.

10. Agentes tensioactivos preferentes son, por ejemplo, los semiésteres del ácido sulfúrico de alcoholes grasos de coco, succinato de mono-(2-etil-hexilo), sulfosuccinato de di-(2-etilhexilo), 4-sulfoftalato de di-(2-etilhexilo), sulfato de mono-(β -undecilsulfonil-amino)-etilo, laurato de β -sulfoetilo, oleato de β -sulfoetilo, oleato de poliglicol con 8 óxido etilénico, dimetilbencilamonioacetato de hexadecilo, metosulfato de N-hexadecil-N'-dimetilamidino.
- 15.

20. Todos los agentes tensioactivos tienen en común de que en solución o suspensión acuosa se saponifican con ácidos diluidos, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético o alcalis diluidos, tales como, por ejemplo, lejía sódica, amoníaco, en caso necesario mediante un prolongado calentamiento, formándose, en caso dado, después de acidificar o alcalinizar, alcoholes de cadenas largas, ácidos carboxílicos o aminas que ya no contienen grupos que los hagan hidrosolubles. La ventaja del procedimiento consiste por lo tanto en que en forma sencilla se obtienen preparados de
- 25.
30. pigmentos que también se pueden incorporar en lacas y



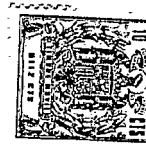
409235

tintas de estampación sin que provoquen las perturbaciones mencionadas anteriormente.

5. Molinos adecuados son los molinos provistos de agitadores de giro rápido, por ejemplo, los descritos en "Farbe und Lack", pag. 377 y s. (1965) y "Farbe und Lack" 75 pag. 953 y s. (1969) así como en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.230.657. Los más adecuados para el procedimiento son los molinos agitadores con velocidades periféricas de 5 - 60 m/seg., preferentemente
10. 10 - 20 m/seg. que contienen cuerpos de molturación de un tamaño aproximado de 0,1 - 10 mm., preferentemente 0,3 - 1,2 mm., de acero, vidrio, cerámica, arena o material sintético, preferentemente, sin embargo, bolas de vidrio con un diámetro de 0,3 - 1,2 mm. En la mayoría de los casos es
15. ventajoso si la dispersión de pigmento se desmenuza previamente en un molino coloidal antes de su molturación en el molino de agitadores. El procedimiento se realiza en detalle agitando los productos en bruto secos o húmedos en agua bajo adición de aproximadamente un 0,1 - 50 %,
20. referido a los productos en bruto, de un agente tensioactivo a una dispersión al 5 - 50 %, preferentemente al 10 - 30 %, la mezcla se desmenuza previamente en un molino coloidal y a continuación se moltura en un molino de bolas provisto de agitador a un tamaño de partícula medio
25. de $< 1 \mu$. Después de separar los cuerpos de molturación, los agentes tensioactivos se saponifican en la forma arriba indicada, el pigmento finamente cristalino se separa por succión, se lava y se seca.

30. En el procedimiento se pueden emplear todos los pigmentos que en su fabricación, por ejemplo, debido

1409235



a su estructura cristalina basta son débiles en color y mates y mediante reducción del tamaño de partícula se vuelven más intensos de color y más brillantes.

- 5. Los colorantes pueden pertenecer a las más distintas clases, por ejemplo, colorantes orgánicos de la serie azoica, antraquinónica, azaporfínica, tioíndiga o policíclica, además, a la serie quinacridónica, dioxiazínica, naftalentetracarboxílica o perilentetracarboxílica. Un gran número de tales colorantes de pigmento se conocen, por ejemplo, de Colour-Index 2ª edición.

Además son de mencionar los colorantes lacados, tales como las lacas de Ca, Mg ó Al de colorantes azoicos que contienen grupos ácido sulfónico y/o ácido carboxílico.

- 15. Pigmentos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, los pigmentos blancos tales como los pigmentos de dióxido de titanio, óxido de zinc, blanco de zinc, litofones (véase Ulmanns Enzyklopädie der techn. Chemie 1962, tomo 13, pág. 750 - 772), los pigmentos de color del grupo alcalinotérreo, zinc, cadmio, ultramarino, cobre, plomo, cromo, hierro o antimonio (véase Ulmanns Enzyklopedie der techn. Chemie 1962, tomo 13, pág. 7744 - 802 u hollín.

Ejemplo 1

- 25. 30 kg de producto en bruto de ftalocianina de cobre (modificación β) con un tamaño de partícula de unos 10 - 80 μ , que se obtuvo según procedimientos conocidos a partir de anhídrido de ácido ftálico, úrea y sales de cobre, se agitan con 3 kg. de la sal sódica del éster del ácido graso de coco de alcohol monosulfúrico y
- 30.

409255



67 l. de agua. La dispersión del pigmento se desmenuza previamente en un molino de muelas de corindón y a continuación se moltura en un molino de bolas con mecanismo agitador de giro rápido según la patente alemana 1.230.657.

5. El molino de mecanismo agitador se compone de un depósito de molturación cilíndrico con una altura de 100 cm y un diámetro de 26 cm (medidas interiores) y contiene como órgano mezclador un árbol provisto de discos circulares que gira a una velocidad de 1000 r.p.m. Los discos tienen

10. un diámetro de 21 cm y un espesor de 1 cm. El disco más próximo a las aberturas de entrada tiene una altura libre de 5 cm, el disco mas próximo a la salida se encuentra a la altura del borde inferior del tamiz, habiéndose dispuesto entre estos otros 9 discos de manera que los discos tengan la misma distancia entre sí. El tamiz de unos

15. 4 cm de altura tiene un ancho de mallas de 0,2 mm. Como cuerpos de molturación, el molino contiene 67 kg de bolas de vidrio con un diámetro de 0,3 - 0,4 mm. La dispersión de pigmento se bombea 4 a 5 veces a través del molino hasta que el tamaño medio de las partículas del pigmento sea

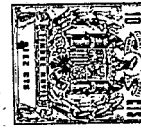
20. inferior a 1μ . Después se ajusta la dispersión del pigmento mediante adición de ácido clorhídrico al 30 % a un pH de 1 - 2 y se calienta durante 6 a 7 horas a 80 - 90° C, con lo que se saponifica el éster del ácido sulfúrico del

25. alcohol graso de coco. A continuación se separa el pigmento por succión, se lava hasta neutralidad y se seca a 50 - 60° C. Se obtiene un pigmento azul intenso de color en la laca y brillante.

Ejemplo 2

30. Como en el ejemplo 1, se pueden emplear en

409235



lugar del producto en bruto de ftalocianina de cobre el producto en bruto de los siguientes pigmentos:
 perilentetracarboxildiimida, perilentetracarboxildimetilimida, perilentetracarboxildi-p-anisidida, perilentetracarboxildifenetidida, dimetilquinacridona.

5.

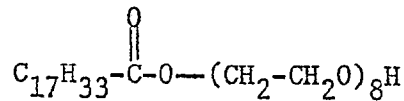
En los ejemplos siguientes % significa porcentaje en peso.

Ejemplo 3

10.

Una dispersión acuosa de pigmento, compuesta de 17 % de producto en bruto de ftalocianina de cobre (modificación β) con un tamaño de partícula de 10 a 80 μ y un 1,7 % de un oleato de poliglicol de fórmula

15.



se moltura como en el ejemplo 1. Después de la molturación se diluye con agua la dispersión de pigmento finamente repartida, se ajusta con lejía sódica a un pH de 10 a 11 y se calienta durante 4 a 6 horas a 80 - 90° C. Después se acidifica la mezcla con ácido clorhídrico, el pigmento se separa por succión, se lava hasta neutralidad y se seca a 50 - 60° C. Se obtiene un pigmento azul de color fuerte y brillante.

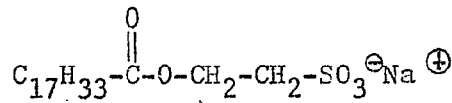
20.

Ejemplo 4

25.

Como en el ejemplo 3, y a partir de una dispersión acuosa de pigmento, que contiene un 20 % de producto en bruto de azul de ftalocianina de cobre (modificación β) con un tamaño de partícula de unos 10 a 80 μ y un 2 % de oxietanosulfonato de oleato sódico

409235

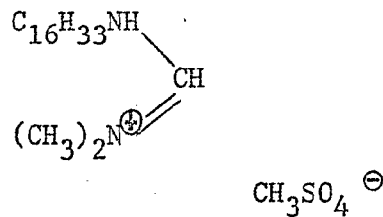


se prepara un pigmento azul de intenso color.

5. Ejemplo 5

Una dispersión acuosa de pigmento, compuesta de un 16 % de producto en bruto de ftalocianina de cobre (modificación β) con un tamaño de partícula de aproximadamente 10 a 80 μ y un 1,6 % de un agente tensioactivo de fórmula

10.



15.

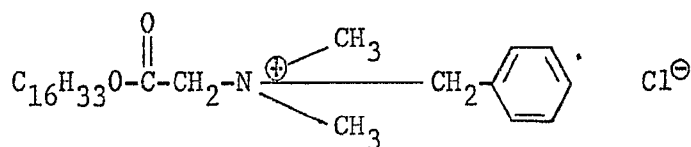
se moltura como se ha indicado en el ejemplo 1. A continuación, la dispersión de pigmento finamente repartida se ajusta con lejía sódica a un pH de 9 a 10, se calienta durante dos horas a 80 - 90° C. y el pigmento se separa por succión, se lava hasta neutralidad y se seca.

20.

Ejemplo 6

A partir de una dispersión acuosa de pigmento, compuesta de un 18 % de producto en bruto de azul de ftalocianina de cobre (modificación β) con un tamaño de partícula de unas 10 a 80 μ y un 1,8 % de un agente tensioactivo de fórmula

25.



30.

409235



se prepara, como en el ejemplo 5, un pigmento azul de intenso color.

NOTA

- 5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una
- 10. Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 4 de diciembre de 1971, bajo el número P 21 60 208.4; acciéndose 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 20 años en España, sobre:
- 15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PREPARADOS DE PIGMENTOS; caracterizándose por lo siguiente:
 - 1.- Procedimiento para la obtención de preparados de pigmentos, mediante desmenuzación de dispersiones acuosas de pigmentos o de pastas de pigmentos, en presencia de agentes tensioactivos, caracterizado porque se emplean agentes tensioactivos saponificables en forma ácida o alcalina, que en un resto a disociar durante la saponificación contiene un grupo que le hace soluble en
 - 20. agua, y después de la desmenuzación se saponifican los agentes tensioactivos.
 - 25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes tensioactivos se emplean ácidos polibásicos de fórmula
 - 30. $R_1O - A - O - X$

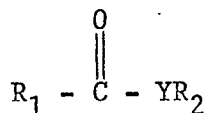
409235



5. en la que R₁ significa un resto alquilo con más de 6 átomos de carbono o un resto alcarilo con más de 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, libre de grupos que le hagan soluble en agua, A significa el resto de un ácido polivalente, polibásico, X significa H ó el resto de un catión.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque A significa -SO₂-, -PO(OH)-, -PO(OR)-, -SO₂-B-SO₂-, -SO₂-B-CO- ó -CO-B-CO, donde B significa un resto alquileno inferior o arileno, que en caso dado puede estar sustituido, especialmente por ulteriores grupos carboxi, éster o ácido sulfónico.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes tensioactivos se emplean ésteres de ácidos carboxílicos de fórmula general



20. en la que R₁ significa un resto alquilo con más de 6 átomos de carbono o un resto alcarilo con más de 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, libre de grupos que le hagan soluble en agua, Y significa O ó NH y R₂ significa -(CH₂)_n-SO₃X ó -(CH₂-CH₂-O)_m-H ó -CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂OH)₂ donde n representa un número entero de 2 a 4, m representa un número entero > 3 y X significa H ó el resto de un catión.

25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes tensioactivos se emplean ésteres de ácidos carboxílicos de fórmula general

Bz

409 235



en la que R_1 significa un resto alquilo con más de 6 átomos de carbono o un resto alcarilo con más de 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, libre de grupos que le hagan soluble en agua, y X significa H ó el resto de un catión.

5.

8.- Procedimiento para la obtención de preparados de pigmentos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, -2 DIC. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
P. P. Elmsdorff, La Gesta Fotográfica
[Handwritten signature]

Bg