

414053  
PATENTE DE INVENCION  
=====

ICI CASE Ds. 24981-SPAIN.

414053

Int. Cl.: B01F/C09B

F. e. 26-5-75

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DISPERSANTES  
=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.  
=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar agentes dispersantes y, más particularmente, para preparar agentes dispersantes aniónicos, solubles en alcoholes, basados en productos de condensación de ácido naftaleno sulfónico/formaldehído.

5.



Los condensados de bajo peso molecular de ácidos naftalenosulfónicos con formaldehído, constituyen ya unos agentes dispersantes conocidos y se han descrito en, por ejemplo, "Surface Active Agents" por Schwarz and Perry, publicado en 1949 por Interscience Publishers Inc., en las páginas 119-120. Su preparación se describe en la Patente británica No. 7137/1913. Estos condensados tienen una estructura en la cual los núcleos naftalénicos monosulfonados están enlazados entre sí mediante grupos metileno, y en general se utilizan como las sales sódicas neutras. Estas sales son solubles en agua pero insolubles en disolventes orgánicos polares tales como los alcoholes alifáticos inferiores. Para ciertas finalidades, es deseable preparar dispersiones de sólidos en disolventes orgánicos polares, siendo un caso particular la dispersión de colorantes o pigmentos en medios alcohólicos para proporcionar tintas de impresión. Dichas dispersiones se preparan moliendo el colorante o pigmento en el medio alcohólico, en presencia de un agente dispersante.

Se ha encontrado ahora que agentes dispersantes muy eficaces para esta finalidad son las sales amónicas y amínicas de condensados de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído.

Las sales se obtienen simplemente neutralizando la forma libre de ácido sulfónico de los condensados con amoniaco, un hidróxido de amonio cuaternario o una amina, teniendo normalmente el producto un pH del orden de 7 a 7,5. Las sales son solubles en alcoholes, particularmente en etanol. Algunas de las mismas son solubles en agua y otras son de nuevo solubles en mezclas de etanol y agua.

Además del amoniaco, puede utilizarse cualquier amina o hidróxido de amonio cuaternario que sea capaz de formar una



- sal estable con el grupo ácido sulfónico, para preparar los compuestos de la presente invención. Aminas adecuadas son las aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias, aminas aromáticas primarias y sus derivados N-alquilo y N,N-dialquilo,
5. aminas cicloalifáticas, aralquilaminas, alcanolaminas, aminas heterocíclicas y aductos de óxido de etileno de aminas grasas de cadena larga que contienen hasta 18 átomos de carbono, tales como cocoamina y seboamina (la cocoamina es una mezcla de aminas preparadas a partir de ácidos grasos de aceite de coco
10. y contiene una cantidad predominante de n-dodecilamina junto con cantidades menores de n-octil, n-decil, n-tetradecil, n-hexadecil, n-octadecil y n-octadecenilaminas; la seboamina es una mezcla de n-alquil y alquenil-aminas  $C_{14}-C_{18}$  derivadas de ácidos grasos de sebos animales).
15. Como ejemplos específicos de aminas que pueden ser empleadas, se mencionan mono, di y tri-metilamina y las correspondientes etilaminas, isopropilamina, n-butilamina, terc-butilamina, di-n-butilamina; anilina, N-metilanilina, N,N-dimetilanilina y las correspondientes etilanilinas, di-n-butil-
20. anilina, bencilamina, N,N-dimetilbencilamina, 2-feniletilamina, mono-, di- y tri-etanolamina, morfolina, N-metilmorfolina, piperidina, ciclohexilamina,  $\beta$ -dietilaminoetanol, n-octilamina, n-dodecilamina y el aducto de cocoamina con, por ejemplo
25. 15 proporciones moleculares de óxido de etileno. Como un ejemplo de un hidróxido de amonio cuaternario que puede ser empleado, se menciona el hidróxido de tetraetilamonio.
- La solubilidad de las sales en etanol y en agua, varía de acuerdo con el compuesto que se ha de utilizar para formar la sal. Por ejemplo, las sales con ciclohexilamina,
30. trietilamina,  $\beta$ -dietilaminoetanol y el aducto de cocoamina con



15 moles de óxido de etileno son solubles tanto en agua como en etanol. Las sales preparadas utilizando n-octilamina o n-dodecilamina son solubles en etanol pero no lo son en un gran grado en agua. Constituye una simple materia la elección del compuesto formador de sales o mezcla de compuestos, con el fin de obtener una sal que tenga las deseadas características de solubilidad en el disolvente alcohólico o alcohólico acuoso a utilizar.

5.

El compuesto formador de sal preferido es la trietilamina.

10.

De acuerdo con otra característica de la invención, se proporciona dispersiones finamente divididas de sólidos, en especial pigmentos o colorantes, en medios líquidos orgánicos u orgánicos acuosos que contienen, en los mismos, un agente dispersante consistente en una sal de amonio o amina de un condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído como anteriormente se ha definido.

15.

Las citadas dispersiones pueden obtenerse mediante cualquiera de los métodos convencionales y bien conocidos existentes para preparar dispersiones. De este modo, el sólido, el medio líquido orgánico u orgánico acuoso y el agente dispersante, pueden mezclarse en cualquier orden y someterse entonces la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir el tamaño de partícula del sólido, por ejemplo mediante molienda con bolas, con perlas o con grava, hasta formarse la dispersión. Con preferencia, el tratamiento mecánico se efectúa hasta que el tamaño de partícula del sólido es inferior a 20 micras, con preferencia inferior a 10 micras.

20.

25.

30.

Si se desea, la dispersión puede contener otras sustancias, tales como resinas naturales o sintéticas, que con-



vencionalmente están presentes en las dispersiones de pigmentos o colorantes en líquidos orgánicos, y que son solubles en el líquido.

5. Alternativamente, el sólido puede tratarse para reducir su tamaño de partícula independientemente o en mezcla con el líquido orgánico u orgánico acuoso o con el agente dispersante, y añadirse entonces el otro u otros ingredientes, tras lo cual la dispersión puede obtenerse por agitación de la mezcla. Es preferible que la cantidad de agente dispersante en las dispersiones sea tal que corresponda a un 5 - 150 % en peso, con preferencia a un 40 - 60 % basado en el peso del sólido a dispersar, y las dispersiones contienen preferiblemente de 5 a 70 % en peso del sólido basado en el peso total de la dispersión.
- 10.
15. Los líquidos orgánicos u orgánicos acuosos empleados para preparar dichas dispersiones, pueden ser cualesquiera líquidos inertes en los cuales los citados agentes dispersantes sean por lo menos parcialmente solubles a temperatura ambiente y que sean estables bajo las ulteriores condiciones de utilización de la dispersión. Si se desea, pueden emplearse mezclas de líquidos orgánicos u orgánicos acuosos. El líquido orgánico preferido es el etanol. El metanol es también satisfactorio pero es menos preferido debido a su toxicidad y a su volatilidad superior, con lo cual presenta un gran peligro de inflamabilidad.
- 20.
- 25.
30. Los pigmentos pueden ser inorgánicos u orgánicos pudiendo ser cualquiera de los pigmentos pertenecientes a clases ya conocidas. Como ejemplos de pigmentos inorgánicos, pueden mencionarse los pigmentos de óxido de zinc, Azul Prusia, sulfuro de cadmio, óxido de hierro, vermellón, azul marino y



- pigmentos de cromo incluyendo cromatos de plomo, zinc, bario y calcio y las diversas mezclas y modificaciones de los mismos tales como los disponibles en el comercio como pigmentos amarillo-verdosos hasta pigmentos rojos bajo los nombres de cromos
5. amarillo-verdoso claro, limón, yema, naranja, escarlata y rojo.
- Como ejemplos de pigmentos orgánicos, pueden mencionarse los pigmentos de las series azo, tíoindigo, antraquinona, antantrona, isodibenzantrona o trifendioxazina, los pigmentos de tintes de tina, pigmentos de ftalocianina tales como ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados en el núcleo y
10. tetrafenilo de cobre y octafenil-ftalocianinas, pigmentos de quinacridona y lacas de colorantes ácidos, básicos y mordientes. Dichos pigmentos se describen en, por ejemplo, la tercera edición del Colour Index que fué publicada en 1971 bajo el
15. título "Pigments" y en ulteriores enmiendas autorizadas del mismo. Los pigmentos preferidos son ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados en el núcleo. Cuando el pigmento es la forma  $\beta$  de ftalocianina de cobre, éste puede ser la forma pigmentaria normal de la ftalocianina de cobre o puede ser la
20. ftalocianina de cobre en bruto.
- Los agentes dispersantes de la invención son particularmente valiosos para la preparación de dispersiones pigmentarias de ftalocianina de cobre directamente a partir de ftalocianina de cobre en bruto.
25. Los colorantes pueden ser cualquiera de las clases reconocidas de colorantes, tales como los descritos por ejemplo en la tercera edición del Colour Index. Una clase preferida de colorantes comprende los colorantes dispersos, siendo las dispersiones resultantes de gran valor para la producción de
30. papel impreso que ha de utilizarse en el proceso de impresión



414053

por transferencia de colores.

5. Las dispersiones de la invención son composiciones fluidas o semifluidas que contienen el pigmento o colorante en forma finamente dividida, y pueden utilizarse para cualquier finalidad en la cual se utilizan convencionalmente las dispersiones de estos sólidos particulares. De este modo, las dispersiones son de un valor particular para la fabricación de tintas de impresión, mediante la incorporación de las dispersiones con los otros componentes utilizados convencionalmente en la fabricación de tales tintas.
- 10.

15. La invención se ilustra, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se especifique lo contrario, siendo la relación entre partes en peso y partes en volumen similar a la del kilogramo al litro.

EJEMPLO 1

20. Se disuelven 71,2 partes de un condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído, en forma de una pasta acuosa que contiene 71,3 % de condensado, siendo el resto agua, en una mezcla de 38,3 partes de agua y 21,4 partes de alcohol al 92 %, o en 59,7 partes de agua, o en 59,7 partes de alcohol al 92 % o en cualquier mezcla deseada de agua y alcohol hasta totalizar 59,7 partes. El pH de la solución es de 0,4 a 0,7 a temperatura ambiente.

25. Se añade lentamente la trietilamina a cualquiera de las soluciones anteriores hasta que el pH es del orden de 7,0 a 7,5. La cantidad de trietilamina preferida es generalmente de 28,3 a 29,1 partes. Las soluciones resultantes de agente dispersante de concentración conocida, se utilizan como tales.



414053

Preparación de una dispersión

5. Se mezclan 38,5 partes de un colorante disperso azul (C.I. Disperse Blue 35) con una solución que comprende 23,1 partes de la sal de trietilamina de un condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído, 16,9 partes de agua y 75,5 partes de etanol al 92 %. La mezcla se coloca en una jarra Kilner de 0,9 kg junto con 900 partes de grava Dorset Pea y la jarra se hace girar en posición horizontal a 100 revoluciones por minuto durante 16 horas. Las partículas de colorante
10. en la dispersión tenían entonces un tamaño medio de partícula inferior a 5 micras. La dispersión fué separada de la grava por medio de un tamíz de tela metálica Monel de malla cuadrada de 3,17 mm.

Preparación de una tinta de impresión a partir de la dispersión de colorante

15. (a) Se añade lentamente 1 parte de etilcelulosa N22 o 0,5 partes de etilcelulosa N200, a 99 partes de la dispersión alcohólica acuosa de colorante preparada anteriormente, a la vez que se agita con un agitador Silverson.
20. (b) Se añaden 20 partes de una solución al 5 % de etilcelulosa N22 en etanol al 92 % o 20 partes de una solución al 2,5 % de etilcelulosa N200 en etanol al 92 %, a 80 partes de la dispersión alcohólica acuosa de colorante preparada anteriormente, a la vez que se agita con un agitador Silverson.
25. Las etilcelulosa N22 y N200 tienen ambas un contenido en grupos etoxilo de 47,5 a 49,0 %. La N22 tiene una viscosidad de 22 centipoises, medida a 25°C, como una solución al 5 % en peso de una mezcla de 80 partes en peso de tolueno y 20 partes en peso de etanol. La N200 tiene una viscosidad de 200
30. centipoises, medida bajo idénticas condiciones.



EJEMPLO 2

414053

Preparación de una dispersión de pigmento

5. Se añaden 6,4 partes de pigmento (C.I. Pigment Green 7) a una solución que comprende 1,6 partes de la sal de trietilamina de un condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído (preparado en la forma descrita en el ejemplo 1) y 12 partes de etanol al 92 %, en una botella de cristal cilíndrica hermética a los líquidos que tiene una capacidad de aproximadamente 60 partes en volúmen y que contiene 55 partes
10. de perlas de cristal de 3 mm de diámetro. La botella, asegurada en un mantenedor de espuma sintética adecuado, se sujeta entre las mordazas de un acondicionador de pinturas y se sacude mecánicamente durante 1 hora. El empleo de un acondicionador de pinturas del modo descrito para simular la molienda con bolas a pequeña escala, se describe por Orwig en Off. Dig. F.P.V.P.C. 1954, 26, 830.

Preparación de una tinta de impresión a partir de la dispersión de pigmento

20. La dispersión y perlas se transfieren a un recipiente más grande utilizando 44 partes de una solución que comprenden de 40 % de una rosina modificada con ácido maléico parcialmente esterificada con pentaeritritol y 60 % de etanol al 92 %. Después de mezclar totalmente, la dispersión se separa de las perlas por medio de una tela de nylon. La dispersión resultante
25. de pigmento conteniendo resina es una tinta de impresión satisfactoria.

EJEMPLO 3

30. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 2 empleando 6,4 partes de ftalocianina de cobre en forma  $\beta$ , en bruto, en lugar de las 6,4 partes de C.I. Pigment Green 7,



efectuándose la sacudida con perlas de vidrio empleando un condicionador de pinturas, durante 5 horas. Se obtiene una excelente dispersión así como una excelente tinta de impresión derivada.

5.

EJEMPLO 4

Mediante el método descrito en el ejemplo 1, se preparan dispersiones de los siguientes colorantes (los números entre paréntesis son los números de constitución C.I., cuando se conocen):

10.

C.I. Disperse Yellow 39

C.I. Disperse Yellow 3 (11855)

C.I. Disperse Yellow 119

C.I. Disperse Orange 1 (11080)

C.I. Disperse Orange 25

15.

C.I. Disperse Red 15 (60710)

C.I. Disperse Red 11 (60215)

C.I. Disperse Red 60

C.I. Disperse Violet 1 (61100)

C.I. Disperse Blue 72

20.

C.I. Disperse Blue 14 (61500)

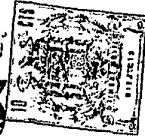
EJEMPLO 5

25.

Una solución de la sal de trietilamina de un condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído en etanol, agua o etanol-agua, preparada en la forma descrita en la primera parte del ejemplo 1, se evapora hasta sequedad en un horno a una temperatura de aproximadamente 70°C.

30.

El agente dispersante se obtiene como un sólido espeso en rendimiento cuantitativo, y puede emplearse para la preparación de dispersiones del mismo modo que la solución original, con resultados similares.



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 19089/72 de 25 de abril de 1.972, que fué completada el 12 de abril de 1973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DISPERSANTES; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de agentes dispersantes, consistentes en sales de amonio o aminas de condensados de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído; caracterizado porque comprende neutralizar un condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído con amoniaco, un hidróxido de amonio cuaternario o una amina.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído se neutraliza con trietilamina.

25. 3.- Procedimiento para la obtención de agentes dispersantes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 ABR 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

1, ROYAL FORDS ROAD, WILLOW, LONDON, ENGLAND

Firmado: L. Ceola Ferracane

30.