

440 893

Int. Cl. C09B

PATENTE
DE
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN GRANULADO DE PIGMENTO, FACILMENTE AISLABLE, NO POLVOROSO Y BIEN DISPERSABLE" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

CONCEDIDA
MEMORIA DESCRIPTIVA 15 FEB. 1977

5. Este invento se refiere a un procedimiento para la preparaci3n de granulados de pigmento y preparados pigmentarios f3cilmente aislables, no polvorosos y de buena dispersi3n y se caracteriza por someterse a una mixturaci3n turbulenta una suspensi3n de un pigmento o preparado pigmentario org3nico finamente dividido, en presencia de coadyuvantes de la granulaci3n insolubles en agua, de la serie de las resinas naturales, sint3ticas o semisint3ticas, los 3steres de 3cidos dicarbox3licos, de 3cido arilcarbox3licos, de 3cidos arilsulf3nicos, del 3cido fosf3rico y del 3cido fosforoso, de fenilsul-
- 10.

POOR
QUALITY

- fonamidas o de sales alcalinotérreas de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de C, pero en ausencia de humectantes, en un sistema bifásico constituido por una fase acuosa y una segunda fase líquida compuesta predominantemente de disolvente orgánico prácticamente insoluble en agua en la que el coadyuvante de granulación empleado sea por lo menos parcialmente soluble, hasta que se haya formado un granulado; separarse luego el granulado, constituido fundamentalmente por pigmento o preparado pigmentario, coadyuvante de granulación y disolvente orgánico, y excluirse del granulado separado el disolvente.
- 5.
- 10.

- Los pigmentos orgánicos utilizables según este invento pueden pertenecer a las más diversas clases químicas; por ejemplo, a la clase de los pigmentos azoicos, azometínicos, antraquinónicos, ftalocianínicos, nitrosos, perinónicos, perilénicos, dioxacínicos, tioindigoides, iminoisocindolinónicos o quinacridónicos. También son aptos los complejos metálicos, por ejemplo los de colorantes azoicos, azometínicos o metínicos con carácter pigmentario. Asimismo pueden emplearse mezclas de diversos pigmentos.
- 15.
- 20.

- En lugar de los pigmentos puros pueden utilizarse también preparados pigmentarios acabados, o sea preparaciones que además del pigmento contienen, por ejemplo, de 20 a 90 % y preferentemente de 40 a 60 %, de una materia de vehículo.
- 25.

Los pigmentos se hallan con ventaja en forma finamente dividida, o sea en partículas cuyo tamaño se

- halla convenientemente entre 0,05 y 5 micras, como se obtiene, por ejemplo, mediante molturación o amasadura de los pigmentos brutos, eventualmente en presencia de disolventes y otras materias adicionales, o mediante conducción apropiada del proceso de síntesis. Pueden emplearse en forma de polvo seco o, preferentemente, en forma de torta de filtro húmeda.
- 5.
- En calidad de coadyuvantes de la granulación son aptas de preferencia las resinas sintéticas, semisintéticas o naturales. En el caso de las resinas sintéticas o semisintéticas puede tratarse de productos de polimerización, de policondensación o de poliadición. En principio, pueden emplearse todas las resinas y todos los adhesivos o aglomerantes usuales en la industria de los barnices y de las tintas de imprenta, tal como se describen, por ejemplo, en las tablas de materias primas para barnices de Karsten, 4^a y 5^a edición, Hannover 1967 y respectivamente 1972, y/o en la obra sobre resinas artificiales para barnices de Wagner y Sarx, 5^a edición, Munich 1971. También pueden utilizarse eventualmente como coadyuvantes de la granulación compuestos macromoleculares con carácter de materia sintética, tales como los que se describen, por ejemplo, en el "Kunststoff-Taschenbuch" de la Carl-Hanser-Verlag, Munich (18^a edición, 1971). De preferencia se emplean las resinas que no reaccionan químicamente al contacto del aire o consigo mismas y, eventualmente, no se reticulan.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Clases preferidas de resinas son las siguientes:

5. a) La colofonia y sus derivados en todas formas; por ejemplo, hidrogenados, di- o poli-merizados, esterificados con alcoholes monovalentes o polivalentes, con resinógenos como ácido acrílico y butandiol o ácido maleico y pentaeritrita, resina de colofonia modificada, sales cálcicas o zíncicas de la colofonia, el ácido abietínico y sus ésteres; las resinas fenólicas solubles modificadas con colofonia y resinas a base de compuestos acrílicos, lo mismo que otras resinas naturales, como el aceite de linaza, la goma laca y otros copales, y también las sales solubles en agua de la rosinamina;
10. b) resinas de maleinato, resinas alquídicas exentas de aceite, resinas alquídicas estirenizadas, resinas alquídicas modificadas con vinilo-tolueno, resinas alquídicas con ácidos grasos sintéticos, resinas alquídicas de aceite de linaza, resinas ricinenoalquídicas, resinas alquídicas de aceite de ricino, resinas alquídicas de aceite de soja, resinas alquídicas de aceite de coco, resinas alquídicas de talol y de aceite de pescado y resinas alquídicas acriladas;
15. c) resinas terpénicas y resinas terpenfenólicas;
20. d) resinas de polivinilo, como: acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo y cloruro de polivinilideno, polivinilacetales, ésteres polivinílicos, polímeros mixtos y de injerto con diversos monómeros vinílicos, resinas de ácido poliacrílico, como los
- 25.

- ésteres de ácido acrílico y los ésteres de ácido metacrílico, y sus polimerizados mixtos;
- e) polimerizados de estireno y polimerizados mixtos de estireno;
5. f) poliolefinas, polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno, poliisopreno, poliolefinas substituídas, poliolefinas halogenadas y sus polimerizados mixtos, como los polimerizados mixtos de etileno y los de acetato de vinilo, y
10. otras resinas artificiales a base de hidrocarburos insaturados (por ejemplo, poliestirenos de peso molecular bajo, pero en particular las poliolefinas de grado medio de polimerización conocidas con el nombre de "petrorresinas", preferentemente
15. las de peso molecular 300 a 5000);
- g) resinas de poliamida y de poliéster, como las resinas de poliéster lineales o ramificadas a base de ácido ftálico, ácido adípico o ácido sebácico;
20. h) resinas de cumarona, de indeno, de cumarona-indeno y de cetona;
- i) derivados de celulosa; por ejemplo, éteres de celulosa, como la acetilcelulosa y la bencilcelulosa en forma comercial ordinaria, lo mismo que
25. ésteres de celulosa, como los acetatos de celulosa, los acetobutilatos de celulosa y la nitrocelulosa, que también puede estar subnitrada.

Como otros coadyuvantes de la granulación cabe citar los ésteres alquílicos, cicloalquílicos o

- aralquílicos de ácidos dicarboxílicos como el ácido ftálico, el ácido adípico y el ácido sebácico (por ejemplo, éster dibutílico, dioctílico, di-(2-etilhexílico), dicitclohexílico o dibencílico del ácido ftálico, del ácido adípico o del ácido sebácico), lo mismo que los ésteres del ácido fosfórico o del ácido fosforoso (por ejemplo, fosfatos de tricresilo o fosfito de trinonilfenilo), ésteres arilsulfónicos del fenol o del cresol, ésteres arilcarboxílicos (por ejemplo tribenzoato de trimetiloletano) y sales alcalinotérreas de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de C (por ejemplo, behenato y estearato de Mg).

5. Se emplean convenientemente de 0,1 a 50 partes, y preferentemente de 1 a 25 partes, del coadyuvante de granulación por 100 partes del pigmento o preparado pigmentario que se ha de granular.

10. Cuando se emplean preparados pigmentarios, las materias de vehículo que forman el substrato de los preparados pueden eventualmente asumir al mismo tiempo la función del coadyuvante de granulación, por lo que en estos casos huelga la adición especial de un coadyuvante de la granulación.

15. Para la realización del procedimiento se emplea como primer líquido del sistema bifásico el agua. Como segundo líquido se emplea un disolvente orgánico o una mezcla de dos o más disolventes orgánicos que en las condiciones de trabajo dadas sean prácticamente insolubles en agua, es decir, que no presenten solubilidad superior a 0,1 g por 100 cc.

Disolventes orgánicos de esta índole son,

por ejemplo, los siguientes (los datos de solubilidad son los de la literatura para temperaturas de 20 a 25° C):

Hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos:

	n-pentano	0,036 g / 100 cc
	n-hexano	0,014 "
5.	n-heptano	0,005 "
	éter de petróleo	<0,1 "
	ciclohexano	0,01 "
	metilciclohexano	<0,1 "

Hidrocarburos aromáticos:

10.	benceno	0,082 g / 100 cc
	tolueno	0,047 "
	mezcla de xileno	0,014 "
	mesitileno	0,002 "
	etilbenceno	0,002 "
15.	n-propilbenceno	0,006 " (15°C)
	cumol	<0,1 "

Hidrocarburos alifáticos halogenados:

	Trigen	<0,1 g / 100 cc
	tetracloroetileno	0,04 "
20.	tetracloruro de carbono	0,08 "
	1,1,1-tricloroetano	0,001 "

Hidrocarburos aromáticos halogenados:

	clorobenceno	0,049 g / 100 cc
	o-diclorobenceno	0,015 "
25.	Alcoholes:	
	n-heptanol	0,09 g/100 cc (18°C)
	n-octanol	0,054 "

iso-octanol	0,07 g/100 cc (18°C)
2-etilhexanol-1	0,07 "
2,2,4-trimetil-1-pentanol	0,03 "
2,6-dimetil-4-heptanol	0,06 "

5.

Cetonas:

diisobutilcetona	0,05 g / 100 cc
------------------	-----------------

Eteres:

éter di-n-butílico	0,03 g / 100 cc
--------------------	-----------------

Esteres:

10. acetato de fenilo	0,03 g / 100 cc
acetato de 2-etilhexilo	<0,03 "

Compuestos nitro aromáticos:

nitrotolueno-2	0,065 g/ 100 cc
----------------	-----------------

15. Se prefieren el tolueno, la mezcla de xilenos, el clorobenceno y el 1,1,1-tricloroetano.

20. De conveniencia los disolventes deben elegirse de modo que los puntos de ebullición permitan excluir los disolventes por evaporación sin perjudicar el pigmento. En ocasiones, un disolvente de punto de ebullición alto empleado para la granulación puede ser excluido por arrastre, después de separar los granulados de la fase acuosa, por otro disolvente, que no ha de ser necesariamente insoluble en agua, pero no debe disolver el coadyuvante de la granulación y ha de ser fácilmente excluible por evaporación.

25.

Los pigmentos que se han de granular pueden estar dispersos o respectivamente suspensos en el agua o en el líquido orgánico; en el primer caso, durante el

proceso de granulación el pigmento es trasladado a la fase orgánica por una operación de "flush".

- Para la realización del procedimiento se emplean convenientemente de 10 a 700 volúmenes de agua por 10 partes de pigmento o de preparado pigmentario;
5. el límite inferior de la cantidad de agua lo establece la capacidad de agitación, mientras que por arriba no se impone en esencia límite ninguno. En ciertos casos puede ser ventajosa en este aspecto la presencia en el
10. agua de sales inorgánicas. Esto permite, por ejemplo, rebajar la solubilidad en el agua de ciertos disolventes orgánicos, con lo cual es posible utilizar también los disolventes que en el agua pura tienen solubilidad superior a 0,1 g / 100 cc, pero en solución acuosa salina
15. tienen solubilidad inferior a 0,1 g / 100 cc. También pueden ser útil una adición de compuestos orgánicos hidrotropos en cantidades secundarias; por ejemplo, para la formación más rápida de los granulados, sobre todo cuando se parte de pigmentos en polvo secos.
20. La cantidad del disolvente orgánico empleado como segunda fase líquida se determina según la cantidad del pigmento utilizado. De preferencia se la elige tal que el granulado resultante contenga prácticamente toda la cantidad de disolvente orgánico incluida. Una cantidad
25. de disolvente demasiado pequeña impide la formación uniforme y completa del granulado. Si se emplea una cantidad de disolvente demasiado grande, existe el riesgo de que se formen grumos y de que se dificulte la elaboración final.

Por lo general resulta conveniente una relación de 2 a 22 volúmenes de disolvente por 10 partes en peso de pigmento

- El proceso de granulación se realiza en ausencia de humectantes. En el concepto de humectantes se comprenden, por ejemplo, los jabones alcalinos, los jabones de ácido aminocarboxílico, los sulfatos, los sulfonatos, los ésteres de ácido graso de ácidos hidroxialcansulfónicos, los tensiuros de fosfato, las sales de amina grasa, los derivados de ácido graso de aminas polivalentes o aminoalcoholes polivalentes, las aminas cuaternizadas, los ésteres de ácido graso de alcoholes polivalentes, las alquilolamidas de ácido graso, los aductos de óxido de alquileno, los sulfonatos de lignina, los ésteres alquilolamínicos de ácido graso, los derivados de amidazolilo y ácido graso, los derivados cuaternarios de pirimidina o imidazol, los derivados de betaina, los mercaptanos etoxilados, las amidas etoxiladas, las aminas etoxiladas o los polipropilenglicoles.

20. El procedimiento de este invento puede realizarse convenientemente en forma continua o discontinua instilando el líquido orgánico en la suspensión acuosa del pigmento, con lo cual se forma un sistema polifásico, que es sometido al mismo tiempo a turbulencia intensa.
25. Para ello se establecen normalmente temperaturas de trabajo entre 10° C y 35° C.

Los coadyuvantes empleados para la granulación pueden añadirse al agua, al disolvente orgánico, al pigmento o, durante el proceso de granulación, al sistema po-

lifásico; pero preferentemente están disueltos en la fase orgánica.

5. La mixturación turbulenta se consigue de la manera más sencilla con el empleo de un órgano agitador. Al cabo de breve tiempo se forman entonces normalmente aglomerados esféricos constituidos por pigmento, el líquido orgánico y el coadyuvante de granulación.

10. Estos aglomerados, que a causa de la insolubilidad del líquido orgánico en el agua contienen prácticamente toda la cantidad empleada de este líquido, son aislados de la fase acuosa de manera ya de sí conocida (por ejemplo, por filtración). Los aglomerados, con contenido de disolvente, se distinguen por ser de filtración sumamente fácil.

15. Dado que los pigmentos están encamados en el líquido orgánico, la operación de secamiento resulta sencilla. Para evitar un eventual endurecimiento granular de los pigmentos y poder excluir más rápidamente el líquido orgánico, el secamiento se realiza preferentemente a temperaturas inferiores a 80° C y de conveniencia en vacío.

20. Los vapores de disolvente que se originan durante el secamiento pueden ser segregados y aislados. No ensucian el aire de escape ni originan ningún problema ecológico especial.

25. En ocasiones puede ser ventajoso expulsar primeramente el disolvente insoluble en agua contenido en los granulados aislados, valiéndose del lavado con otro disolvente orgánico que sea más fácil de excluir.

En casos especiales es posible congelar el lí-

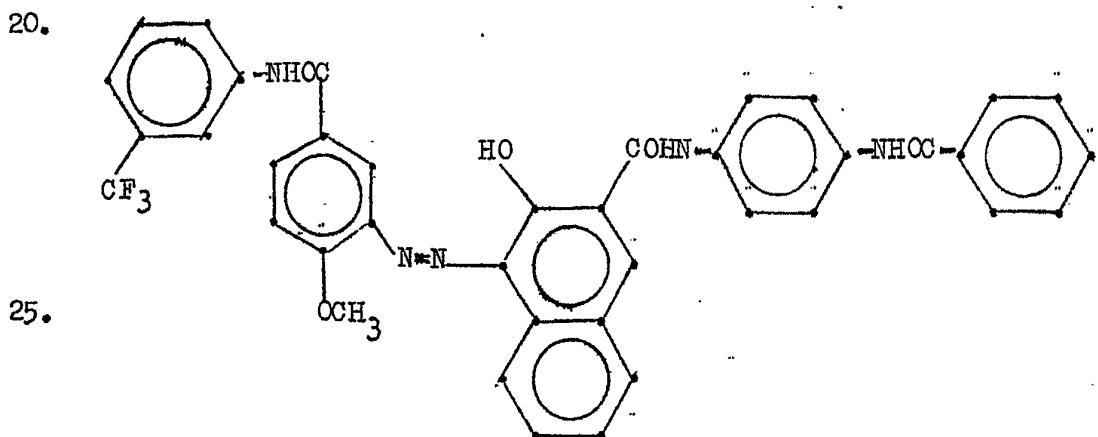
quido orgánico y excluirlo secando por sublimación.

Los granulados resultantes son utilizables para las aplicaciones usuales de los pigmentos y muestran la misma buena capacidad de dispersión y las mismas propiedades colorísticas que los pigmentos pulverulentos de partida. Están ampliamente exentos de polvillo y presentan una firmeza mecánica relativamente buena, por lo que aun después de largo tiempo de almacenamiento y del transporte en barriles no desprenden polvo

10. En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

15. Un molino de perlas de vidrio con dispositivo agitador, que tiene una cabida útil de 150 cc aproximadamente, se carga con 40 g de torta de prensa, húmeda de agua, que contiene 25 % en peso del pigmento monoazoico rojo de la fórmula



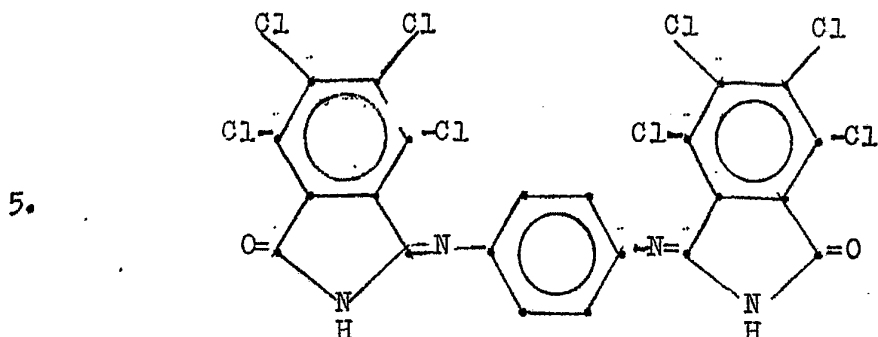
más 0,4 g de behenato de Mg y 100 cc de agua.

- Después de 30 minutos de agitación mientras se refrigera con agua hasta 20°C, el behenato de Mg está mezclado homogéneamente con el pigmento, ahora desaglomerado y bien humectado por el agua. Se barre entonces
5. del molino con unos 250 cc de agua la suspensión de pigmento y behenato de Mg, se la separa de las perlas de vidrio y se la deposita en un recipiente agitador. A continuación se instilan en la suspensión en el curso de 20
10. minutos, a la temperatura del ambiente y con agitación moderada, 7 cc de xileno. La rapidez de agitación se elige tal que al cabo de 20 minutos de proseguir la agitación a la temperatura del ambiente se haya formado un
15. granulado esférico constituido por pigmento, behenato de Mg y disolvente. Se filtra el granulado en un filtro de succión, sin ejercer acción mecánica sobre el material filtrado. A causa del disolvente que todavía se halla en el granulado, la filtración se desarrolla muy rápidamente. A continuación se seca a 60°C en la cámara secadora
20. de vacío el granulado cargado de disolvente. Se obtiene un granulado esférico de pigmento con un diámetro granular de 2 a 3 mm aproximadamente y un contenido de behenato de Mg de 4 % aproximadamente, que al ser elaborado (por ejemplo, laminando hojas de cloruro de polivinilo blando)
25. manifiesta buenas cualidades de dispersión y buenas propiedades colorísticas.

Ejemplo 2

En un molino de perlas de vidrio con mecanismo agitador, que tiene una cabida útil de 150 cc aproximada-

mente, se agitan durante 10 minutos a la temperatura del ambiente 10 g del pigmento amarillo de la fórmula



10. en 130 cc de agua, para desaglomerarlo y humectarlo bien. A continuación se barre del molino con unos 250 cc de agua la suspensión de pigmento, se la separa de las perlas de vidrio y se la deposita en un recipiente agitador. Se añade entonces una solución de 0,5 g de ftalato de dioctilo en 4 cc de tolueno y 3 cc de éter de petróleo, en el curso de 20 minutos, a la temperatura del ambiente y con agitación moderada de la suspensión de pigmento. La rapidez de la agitación se elige tal que al cabo de 20 minutos de proseguir la agitación a la temperatura del ambiente se haya formado un granulado esférico constituido por pigmento, el aditivo y el disolvente. Se filtra el granulado en un filtro de succión sin ejercer acción mecánica sobre el material filtrado. A consecuencia de los disolventes que todavía se hallan en el granulado, la filtración se desarrolla con mucha facilidad. A continuación se seca a 60°C en la cámara secadora de vacío el granulado cargado de disolvente. Se obtiene un granulado esférico de pigmento que tiene un diámetro granular de 2 a 3 cm aproximadamente y que al ser elaborado (por ejemplo, en la laminación de
- 15.
- 20.
- 25.

hojas de cloruro de polivinilo blando) manifiesta la misma capacidad de dispersión y las mismas propiedades colorísticas que el pigmento pulverulento de partida, que desprendía polvillo.

5.

Ejemplo 3

Si se emplea el pigmento amarillo utilizado en el Ejemplo 2, pero en lugar del ftalato de dioctilo líquido se incluye la misma cantidad del ftalato sólido de dicitclohexilo como aditivo, procediendo en lo demás según las indicaciones del Ejemplo 2 se obtiene un granulado esférico de pigmento de calidad igualmente buena.

10.

Ejemplo 4

Si se toma el mismo pigmento que en el Ejemplo 2 pero en lugar de 0,5 g de ftalato de dioctilo se emplean como aditivo 1,1 g del éster glicerínico de colofonia polimerizada (Poly Pale Ester 10), procediendo en lo demás de la misma manera que en el Ejemplo 2 se obtiene un granulado esférico de pigmento de calidad igualmente buena.

15.

Ejemplo 5

Si se procede como en el Ejemplo 2 pero en lugar de 0,5 g de ftalato de dioctilo se emplean como aditivo 1,1 g del éster pentaeritritico de colofonia dimerizada (Pentalyn K), se obtiene un granulado de pigmento de calidad igualmente buena.

20.

Ejemplo 6

Si se procede como en el Ejemplo 2 pero en lugar de 0,5 g de ftalato de dioctilo se emplean 1,1 g de una resina de petróleo aromática (Hercules Resin HC 110), se obtiene un granulado esférico de pigmento de calidad igual-

25.

mente buena.

Ejemplo 7

5. Si se procede como en el Ejemplo 2 pero en lugar de 0,5 g de ftalato de dioctilo se emplean 1,1 g de tribenzoato de trimetiloetano (Benzoflex S 432), se obtiene un granulado esférico de pigmento de calidad igualmente buena.

Ejemplo 8

10. En un molino de perlas de vidrio con mecanismo agitador, que tiene una cabida útil de 150 cc aproximadamente, se agitan durante 10 minutos a la temperatura del ambiente 10 g de amarillo de flavantrona, que contiene 8,5 % de resina de colofonia, en 130 cc de agua, para desaglomeración y buena humectación.

15. Seguidamente se barre del molino con unos 250 cc de agua la suspensión de pigmento, se la separa de las perlas de vidrio y se la deposita en un recipiente agitador. Se añaden entonces a la temperatura del ambiente, en el curso de 20 minutos y con agitación moderada de la suspensión de pigmentos,

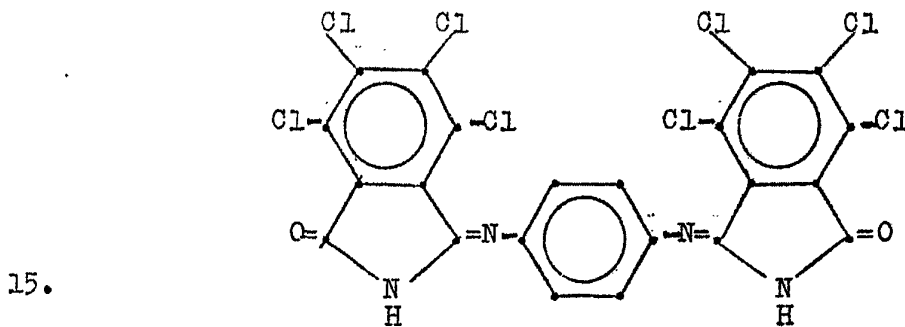
20. 0,5 g de behenato de Mg disueltos en 7 cc de xileno. La rapidez de la agitación se elige tal que al cabo de 20 minutos de proseguir la agitación a la temperatura del ambiente se haya formado un granulado esférico constituido por el pigmento, la resina, el behenato de Mg y el disolvente.

25. Se filtra entonces el granulado en un filtro de succión, sin ejercer acción mecánica sobre el material filtrado. A causa del disolvente que todavía se halla en el granulado, la filtración se desarrolla con mucha facilidad. A continuación se descarga el granulado del di-

5. solvente en la cámara de vacío, a 60°C, y se le seca. Se obtiene un granulado esférico de pigmento con un diámetro granular de 2 a 3 mm aproximadamente, que elaborado por ejemplo, en hojas laminadas de cloruro de polivinilo blando, manifiesta la misma capacidad de dispersión y las mismas propiedades colorísticas que el pigmento amarillo de partida, pulverulento y que desprende polvillo.

Ejemplo 9

10. Si se procede como en el Ejemplo 8 pero en lugar de amarillo de flavantrona se emplea el pigmento amarillo sin resina de la fórmula



se obtiene un granulado de pigmento de calidad igualmente buena.

Ejemplo 10

20. Si se procede como en el Ejemplo 8 pero no se emplea ningún behenato de Mg como aditivo y en lugar del disolvente xileno se emplea una mezcla de disolventes constituida por 4 cc de xileno y 4 cc de ciclohexano, la cual disuelve un poco la resina contenida en el pigmento,
25. se obtiene un granulado de pigmento de calidad igualmente buena.

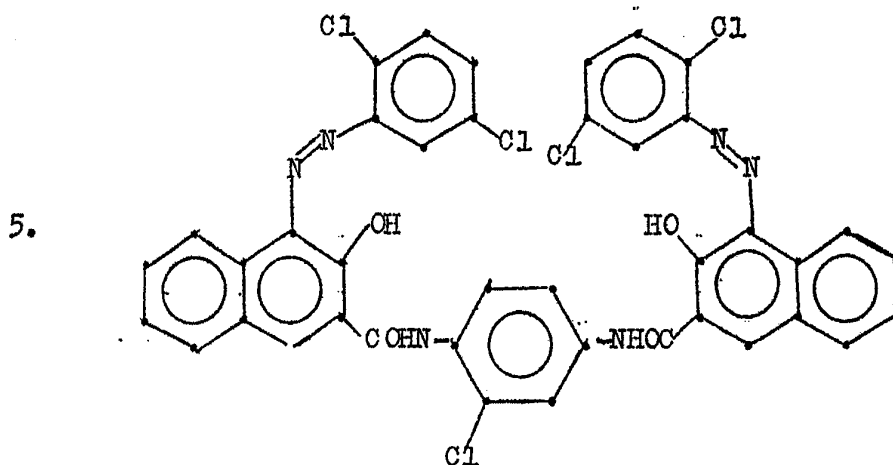
Ejemplo 11

- Se carga con 10 g de amarillo de flavantrona, 0,5 g de behenato de Mg y 130 cc de agua un molino de perlas de vidrio con mecanismo agitador, que tiene una capacidad útil de 150 cc aproximadamente. Después de 30 minutos de agitación mientras se refrigera con agua a unos 20º,
5. el behenato de Mg está mezclado homogéneamente con el pigmento, ahora desaglomerado y bien humectado por el agua. Se barre entonces del molino la suspensión, por medio de unos 250 cc de agua, se la separa de las perlas de vidrio
10. y se la deposita en un recipiente agitador. Agitando, a la temperatura del ambiente y en el curso de 20 minutos se instila una mezcla de disolventes constituida por 4 cc de xileno y 4 cc de ciclohexano. Se forma así un granulado constituido por el pigmento amarillo, el behenato de Mg,
15. los disolventes y la resina contenida en el pigmento. Inmediatamente después de la instilación de la mezcla de disolventes, se pasa el granulado a un filtro de succión, donde sin ejercer acción mecánica sobre el material filtrado se le separa del agua. A causa de los disolventes que se hallan
20. en el granulado, la filtración se desarrolla con mucha facilidad. En la cámara secadora de vacío, a 50º C, se descarga el granulado esférico de pigmento con un diámetro granular de 2 a 4 mm aproximadamente, que en la elaboración, por ejemplo, en hojas laminadas de cloruro de polivinilo
25. blando, presenta propiedades de dispersión y colorísticas análogas a las del pigmento de partida, pulverulento y que desprende polvillo.

Ejemplo 12

Si se procede como en el Ejemplo 11 pero en lu-

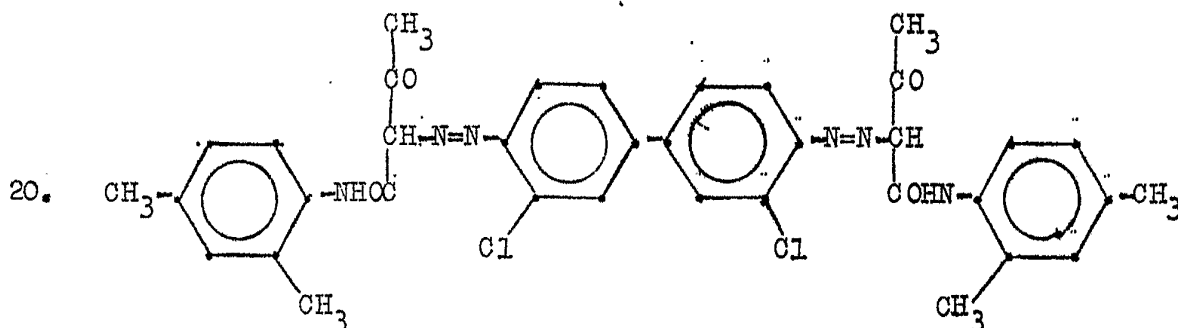
gar del pigmento de flavantrona se emplea un pigmento rojo de la fórmula



10. se instila en lugar de la mezcla de disolventes constituida por 4 cc de xileno y 4 cc de ciclohexano una mezcla constituida por 3,5 cc de xileno y 4,5 cc de ciclohexano y después de la adición de ella se agita por 20 minutos más a la temperatura del ambiente, se obtiene un granulado de pigmento de calidad igualmente buena.
- 15.

Ejemplo 13

Se granula el pigmento amarillo de la fórmula

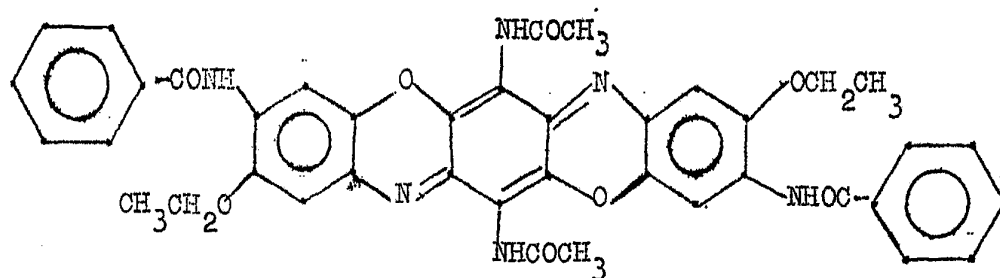


(obtenido por copulación de 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenil-1-acetoacetilamino-2,4-dimetilbenceno tetrazoado)

- instilando en 300 cc de una suspensión, obtenida directamente de la síntesis, que contiene alrededor de 8 g del pigmento, con agitación, a la temperatura del ambiente y en unos 15 minutos, una solución de 0,2 g de la
5. petrorresina Hercules Resin HC 110 en 15 cc de 1,1,1-tricloroetano y eligiendo una velocidad tal de agitación que al cabo de 5 minutos de continuar agitando a la temperatura del ambiente se haya formado un granulado esférico constituido por el pigmento, la resina y el disolvente.
10. En un filtro de succión, sin ejercer acción mecánica, se separan los granulados de la fase acuosa, que contiene todavía impurezas hidrosolubles procedentes de la síntesis, y se los lava con 400 cc de agua. A causa del disolvente que se halla aún en los granulados, la
15. operación de filtración y lavado se desarrolla muy rápidamente. A continuación se descarga el granulado del disolvente y se le seca en la cámara secadora de vacío, a 60° C. Se obtiene un granulado esférico de pigmento con un diámetro granular de 1 a 3 mm aproximadamente, que al ser incorporado, por ejemplo, a
20. diversos sistemas para barnices muestra buenas cualidades de dispersión y buenas propiedades colorísticas.

Ejemplo 14

25. En un vaso de precipitados de 500 cc se desaglomeran y mezclan homogéneamente por medio de un agitador de discos dentados, a la temperatura del ambiente y durante unos 20 minutos, 27 g de una torta de prensa, húmeda de agua, que contiene 3 % de resina de colofonia y 37 % de pigmento violeta de dioxacina de la fórmula



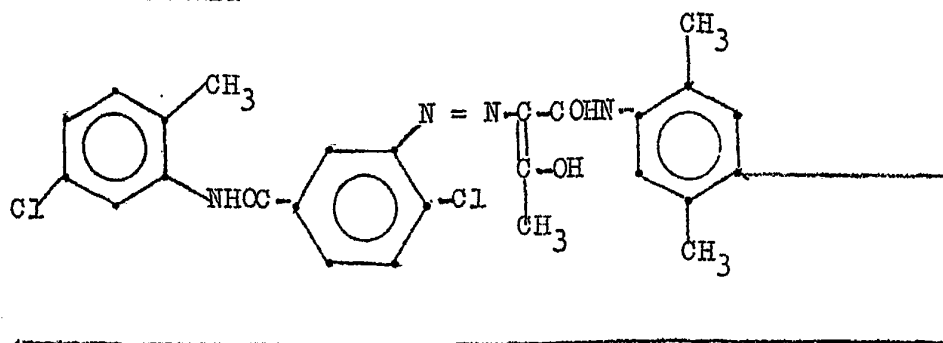
- 5.
- con 130 cc de agua. Luego se pasa la suspensión de pigmento y resina de colofonia a un recipiente agitador y en unos 15 minutos, a la temperatura del ambiente y con agitación moderada, se instilan 7,5 cc de xileno en la suspensión. La rapidez de la agitación se elige tal que al cabo de 5 minutos de proseguir agitando a la temperatura del ambiente se haya formado un granulado esférico constituido por pigmento, resina y disolvente. Se pasa el granulado por un filtro de succión sin ejercer acción mecánica sobre el material filtrado, y a causa del disolvente que se halla todavía en el granulado el proceso de filtración se desarrolla muy rápidamente.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 15

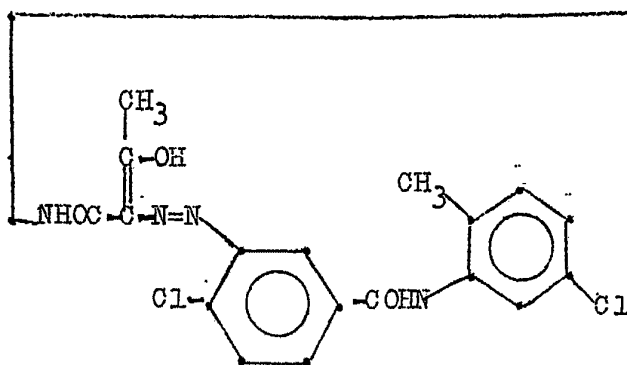
En un vaso de precipitados de 500 cc se desaglomeran con 200 cc de agua por medio de un agitador de

discos dentados, a la temperatura del ambiente y durante unos 20 minutos, 30,1 g de una torta de prensa, húmeda de agua, que contiene 33,2 % del pigmento disazoico amarillo de la fórmula

5.



10.



15.

Se pasa la suspensión de pigmento a un recipiente agitador y en el curso de unos 20 minutos, a la temperatura del ambiente y con agitación moderada, se instila una solución de 0,5 g de acetobutirato de celulosa en 12 cc de 1,1,1-tricloroetano. La rapidez de la agitación se elige

20.

tal que al cabo de 5 minutos de continuar la agitación a la temperatura del ambiente se haya formado un granulado esférico constituido por pigmento, acetobutirato de celulosa y disolvente. Se pasa el granulado por un filtro de succión sin ejercer acción mecánica sobre el material

25.

filtrado, y a consecuencia del disolvente que todavía se halla en el granulado la filtración se desarrolla muy rá-

pidamente. A continuación se descarga del disolvente y se seca el granulado en la cámara secadora de vacío, a 60°C. Se obtiene un granulado esférico de pigmento con un diámetro de grano de 1 a 2 mm aproximadamente, que al ser incorporado, por ejemplo, a hojas laminadas de cloruro de polivinilo blanco muestra buenas cualidades de dispersión y buenas propiedades colorísticas.

5.

Ejemplo 16

Si se toma el pigmento amarillo empleado en el Ejemplo 15 pero en lugar de 0,5 g de acetobutirato de celulosa se utilizan 0,2 g de un poliestireno (Vestylon 114-31 de la firma Hüls) disueltos en 10 cc de xileno y se procede en lo demás según las indicaciones del Ejemplo 15, se obtiene un granulado esférico de pigmento de calidad igualmente buena.

15.

Ejemplo 17

Si se emplea el mismo pigmento amarillo que en el Ejemplo 15 pero en lugar de acetobutirato de celulosa se utiliza como coadyuvante de la granulación la misma cantidad de la bencensulfonamida Dellatol MMA, de la firma Bayer, y se procede en lo demás de la misma manera que en el Ejemplo 15, se obtiene un granulado esférico de pigmento de calidad igualmente buena.

20.

Ejemplo 18

Si se procede como en el Ejemplo 15, pero en lugar de acetobutirato de celulosa se emplea la misma cantidad de fosfato de tricresilo, se obtiene un granulado de pigmento de calidad igualmente buena.

25.

Ejemplo 19

Si se procede como en el Ejemplo 15, pero en lugar de acetobutirato de celulosa se emplea la misma cantidad de una resina terpénica (Terpalyn A3, de la firma Hercules), se obtiene un granulado de pigmento de calidad igualmente buena.

5.

Ejemplo 20

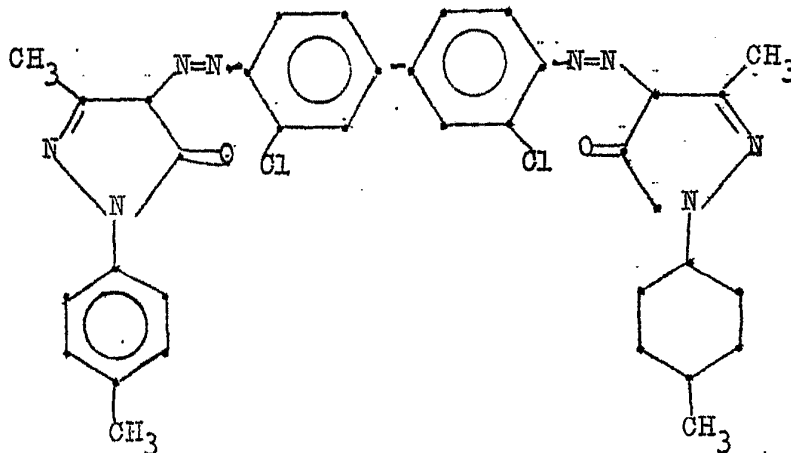
Si se procede como en el Ejemplo 15, pero en lugar de acetobutirato de celulosa se emplea la misma cantidad de una resina de maleinato (Hobimal P65, de la firma NV. Zaanochemie, de Holanda), se obtiene un granulado de pigmento de calidad igualmente buena.

10.

Ejemplo 21

En un molino de perlas de vidrio con mecanismo agitador, que tiene una capacidad útil de 150 cc aproximadamente, se agitan en 130 cc de agua, durante 10 minutos y a la temperatura del ambiente, 10 g del pigmento anaranjado de la fórmula

15.



25.

para desaglomeración y buena humectación. Luego se barre del molino con unos 250 cc de agua la suspensión de pigmento

to, se la separa de las perlas de vidrio y se la deposita en un recipiente agitador. Se añaden entonces, con agitación moderada, a la temperatura del ambiente y en el curso de 20 minutos, 1,1 g de ftalato de dicitclohexilo disueltos en 5 cc de 1,1,1-tricloroetano y 3 cc de xileno.

5.

La rapidez de la agitación se elige tal que al cabo de 20 minutos de proseguir agitando a la temperatura del ambiente se haya formado un granulado esférico constituido por pigmento, ftalato de dicitclohexilo y los disolventes. Se pasa el granulado por un filtro de succión sin ejercer acción mecánica sobre el material filtrado,

10.

para separarlo del agua. A causa de los disolventes que todavía se hallan en el granulado, de filtración se desarrolla muy rápidamente. A continuación, en una cámara secadora de vacío y a 60° C, se descargan del disolvente

15.

y se secan los granulados. Se obtiene un granulado esférico de pigmento con un diámetro de grano de 1 a 3 mm aproximadamente, que al ser incorporado, por ejemplo, a diversos sistemas de barnices manifiesta cualidades de dispersión y propiedades colorísticas análogas a las del pigmento de partida, pulverulento y que desprendía polvillo.

20.

Ejemplo 22

Si se procede de manera análoga a la del Ejemplo 21 pero empleando en lugar del pigmento anaranjado un pigmento de beta-Cu-ftalocianina, en lugar de los 1,1 g de ftalato de dicitclohexilo 1,1 g de ftalato de dioctilo y como disolvente 6 cc tan sólo de tolueno, se obtiene un granulado de calidad igualmente buena.

25.

Ejemplo 23

5. Si se procede como en el Ejemplo 22, pero en lugar de ftalato de dioctilo se emplea la misma cantidad de un poliisobutileno espeso (Oppanol B3, de la firma BASF) y en lugar de 6 cc de tolueno una mezcla de disolventes constituida por 4 cc de ciclohexano y 3 cc de tolueno, se obtiene un granulado de calidad igualmente buena.

Ejemplo 24

10. Si se procede como en el Ejemplo 23, pero en lugar del poliisobutileno se emplean 1,1 g de la resina de colofonia mencionada en el Ejemplo 4, se obtiene un granulado de calidad igualmente buena.

Ejemplo 25

15. Si se procede como en el Ejemplo 23, pero en lugar del poliisobutileno se emplea la misma cantidad de un aceite de soja epoxidado (Rheoplast 39), se obtiene un granulado de calidad igualmente buena.

Ejemplo 26

20. Se carga con 10 g del pigmento disazoico rojo empleado en el Ejemplo 12 y 130 cc de agua un molino de perlas de vidrio con mecanismo agitador, que tiene una capacidad útil de unos 150 cc. Después de 10 minutos de agitación a la temperatura del ambiente, el pigmento queda desaglomerado y bien humectado por el agua. Se barre entonces del molino la suspensión, por medio de unos 250 cc de agua, se la separa de las perlas de vidrio y se la pasa a un recipiente agitador. Se añaden en el curso de 20 minutos, a la temperatura del ambiente y con agitación moderada, 0,5 g de un polisobutileno (Oppanol B3) disueltos en una mezcla de disolventes constituida por 3,5 cc
- 25.

- de xileno y 4,5 cc de ciclohexano. La rapidez de la agitación se elige tal que al cabo de 20 minutos de proseguir agitando a la temperatura del ambiente se haya formado un granulado esférico constituido por el pigmento, el polisobutileno y los disolventes. En un filtro de succión se separa del agua el granulado sin ejercer acción mecánica sobre el material filtrado. A causa de los disolventes que todavía se hallan en el granulado, la filtración se desarrolla muy fácilmente. A continuación, en una cámara secadora de vacío y a 60° C, se descargan los disolventes y se seca el granulado. Se obtiene un granulado esférico de pigmento con un diámetro de grano de 2 a 4 mm aproximadamente, que incorporado, por ejemplo, a hojas laminadas de cloruro de polivinilo blando manifiesta las mismas cualidades de dispersión y las mismas propiedades colorísticas que el pigmento de partida, pulverulento y que desprendía intenso polvillo.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 27

- En un molino de perlas de vidrio con mecanismo agitador, de una cabida útil de 150 cc aproximadamente, se agitan a la temperatura del ambiente durante 10 minutos 10 g de un preparado pigmentario pulverulento, constituido por 50 % de beta-Cu-ftalocianina y 50 % de etilcelulosa, en 130 cc de agua, para desaglomeración y buena humectación. Luego se barre del molino con unos 250 cc de agua la suspensión azul, se la separa de las perlas de vidrio y se la deposita en un recipiente agitador. Se añade entonces a la suspensión de pigmento, en el curso de 20 minutos, a la temperatura del ambiente y con agitación moderada, una
- 20.
- 25.

- mezcla de disolventes constituida por 4 cc de clorobenceno y 2 cc de metiletilcetona, la cual disuelve un poco la metilcelulosa. La rapidez de la agitacion se elige tal que al cabo de 20 minutos se proseguir agitando a la temperatura del ambiente se haya formado un granulado esférico constituido por el preparado pigmentario y los disolventes.
5. En un filtro de succión se separa del agua el granulado sin ejercer acción mecánica sobre el material filtrado. A continuación, en una cámara secadora de vacío y a 60°C, se descarga de los disolventes y se seca el granulado.
10. Se obtiene un granulado esférico con un diámetro de grano de 2 mm aproximadamente, el cual se comporta en la aplicación igualmente bien que el producto de partida, pulverulento y que desprendía polvillo.

15.

Ejemplo 28

- Se procede como en el Ejemplo 27, pero en lugar del preparado de etilcelulosa se emplea la misma cantidad de un preparado de beta-Cu-ftalocianina al 50 % que contiene como resina de vehículo un copolímero de cloruro de vinilo / acetato de vinilo y como mezcla de disolventes
20. 7 cc de tricloroetano y 1 cc de éter de petróleo (de punto de ebullición 50 a 60° C). Se obtiene así un granulado de preparado pigmentario que tiene calidad igualmente buena.

25.

Ejemplo 29

- Si se procede como en el Ejemplo 27, pero en lugar del preparado de etilcelulosa se emplea un preparado de beta-Cu-ftalocianina al 50 % que contiene como materia de vehículo un behenato de Mg y en lugar de la mezcla de

- disolventes 5 cc solamente de tolueno, se obtiene un granulado de preparado pigmentario con grano de 1 a 4 mm aproximadamente de diámetro, que incorporado, por ejemplo, al polietileno da tinturas de calidad igualmente buena
5. que las del preparado pigmentario en polvo, el cual desprendía intenso polvillo.

= . =

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 12519/74 del 13 Septiembre de 1974 y nº 14958/74 del 8 de Noviembre de 1974.

15. 1. Procedimiento para la preparación de un granulado de pigmento fácilmente aislable, no polvoroso y bien dispersable, caracterizado por someterse a una mixturación turbulenta, hasta que se haya formado un granulado, una suspensión de un pigmento o preparado pigmentario orgánico finamente dividido, en presencia de
20. coadyuvantes de la granulación insolubles en agua, de la serie de las resinas naturales, sintéticas o semisintéticas, los derivados de celulosa, las sales alcalinotérreas de ácidos grasos superiores con 12 a 24 átomos de C, los ésteres de ácidos dicarboxílicos, ácidos arilsulfónicos
25. y ácidos arilcarboxílicos, el ácido fosfórico y el ácido fosforoso y las fenilsulfonamidas, pero en ausencia de humectantes, en un sistema bifásico constituido por una fase acuosa y una segunda fase líquida constituida predominantemente por disolvente orgánico prácticamente inso-

- luble en agua, en la que el coadyuvante de granulación empleado sea soluble por lo menos en parte, separarse el granulado, constituido fundamentalmente por el pigmento o preparado pigmentario, el coadyuvante de granulación y el disolvente orgánico; y excluirse del granulado separado el disolvente.
5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una suspensión acuosa del pigmento o el preparado pigmentario.
10. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como coadyuvante de la granulación un derivado de celulosa.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse como coadyuvante de la granulación una sal alcalinotérrica de un ácido graso con 12 a 24 átomos de C.
5. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse como coadyuvante de la granulación una resina natural, sintética o semisintética.
20. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse como disolvente orgánico 1,1,1-tricloroetano.
25. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse como disolvente orgánico tolueno o xileno.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse como disolvente orgánico clorobenceno.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1

a 8, caracterizado por emplearse por 100 partes de pigmento de 0,1 a 50 partes del coadyuvante de granulación.

5. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por elegirse la relación cuantitativa de pigmento a disolvente orgánico de modo que el granulado resultante contenga prácticamente toda la cantidad de disolvente orgánico incluida.

10. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado por emplearse por 10 partes de pigmento de 2 a 22 volúmenes de disolvente orgánico.

12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por efectuarse la mixturación turbulenta con ayuda de un órgano agitado.

15. 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el disolvente se excluye por evaporación.

14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por actuarse sin aportación externa de calor.

20. 15. Procedimiento para la preparación de un granulado de pigmento, fácilmente aislable, no polvoroso y bien dispersable.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 32 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 de Septiembre 1975
p.a.

JAYME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA