

3. A. 3. A.

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Ds. 27307

Int. Cl. C. 09 C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PIGMENTO DE
DISPERSABILIDAD MEJORADA EN MEDIOS ORGANICOS.

541354

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

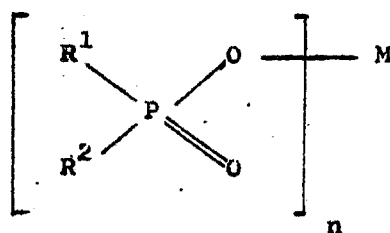
Esta invención se relaciona
con un procedimiento para preparar pigmentos
de una dispersabilidad mejorada en medios orgá-
nicos.

5

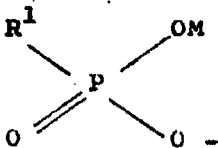
Los pigmentos, especialmente

los inorgánicos, cuando se necesitan para el tñido de medios orgánicos, con frecuencia no son fácilmente dispersables en los medios. Se conoce ya el mejorar la dispersabilidad mediante el tratamiento con materiales hidrofóbicos, tales como rosinas o alcoholes de cadena larga. Se ha encontrado ahora que se obtiene una mejora significativamente superior en la dispersabilidad mediante el tratamiento del pigmento con ciertos fosfatos orgánicos.

Según la invención, se proporciona un pigmento de dispersabilidad mejorada en medios orgánicos, que está revestido con uno o mas fosfatos orgánicos de fórmula:



en la que R^1 es un grupo alcoxi, cicloalcoxi, alquilenoxi o ariloxi, opcionalmente sustituidos, o un grupo amino sustituido, R^2 es un grupo R^1 o un grupo hidroxilo o un grupo



M es hidrógeno o un átomo de metal que proporciona un fosfato orgánico que es insoluble en agua y n es la valencia de M.

Como pigmentos se pueden mencionar especialmente los inorgánicos, tales como óxido de hierro, dióxido de titanio y particularmente los cromatos de plomo incluyendo los amarillos cromo tales como amarillo verdoso claro, limón y cromo medio, y los cromos molibdeno tales como los cromos molibdeno de tonalidades amarilla, azulada y media.

Como grupos alcoxi que pueden estar representados por R^1 , pueden mencionarse, por ejemplo, metoxi, etoxi, isopropoxi, n-butoxi, dodeciloxi y hexadeciloxi. Es preferible que el grupo alquilo contenga de 3 a 20 átomos de carbono. Si se desea, el grupo alcoxi puede estar sustituido, por ejemplo, por alcoxi, tal como metoxi, polietilenoxi, hidroxilo, ciano, amino o amino sustituido tal como monoalquil y dialquilamino, y arilo tal como fenilo. Como ejemplos de grupos alcoxi sustituidos pueden mencionarse 2,3-dihidroxi-propilo.

Como grupos cicloalcoxi opcionalmente sustituidos, pueden mencionarse, por ejemplo, ciclohexiloxi.

Como grupos alquenoil opcionalmente sustituidos, pueden mencionarse, por ejemplo, alilo, propilo, oleilo y 9,12-octadecanodienilo.

Es preferible que los grupos alquenoil contengan de 10 a 20 átomos de carbono.

Como grupos ariloxi opcionalmente sustituidos, pueden mencionarse, por ejemplo, fenoxi, toлилxi, p-terc-octil-fenoxi y etoxifenoxi.

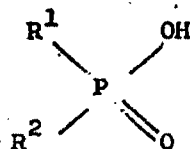
Como grupos amino sustituidos se pueden mencionar, por ejemplo, monoalquilamino, tal como etilamino, dialquilamino tal como dietilamino, y moncarilamino, y derivados sustituidos de los anteriores, tales como p-etoxianilino.

Como átomos metálicos que pueden estar representados por M, se mencionan cualquier metal que proporcione una sal insoluble en agua con el fosfato orgánico relacionado, especialmente los metales del grupo 2a de la tabla periódica, tal como magnesio, calcio y bario, que normalmente proporcionan sales insolubles, pero también se pueden citar

5 otros metales, tales como aluminio y plomo y elementos de transición tales como zinc, zirconio y cerio y especial aquellos del grupo 8, tal como hierro. En aquellos casos en donde el metal tiende a formar sales básicas, M puede representar un grupo correspondiente, tal como zirconiloxi.

10 La cantidad de revestimiento de fosfato orgánico es convenientemente de 0,01 a 4% del peso de pigmento, aunque, si se desea, se puede utilizar mas, pero normalmente no se conseguirá una mejora commensurable en la dispersabilidad. La cantidad preferida es de 0,1 a 2% del peso de pigmento.

15 Según la invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de pigmentos revestidos, que comprende tratar un pigmento, en dispersión acuosa, con un fosfato orgánico de fórmula:



20 en la que R¹ y R² se definen como anteriormente o una sal soluble en agua del mismo.

25 Como sales solubles en agua, se pueden citar, por ejemplo, las sales de metal alcalino, tal como las sales de sodio, sales amónicas, tal como la sal de trietilamina, sales de amonio cuaternario y en especial las sales con alcanolaminas, tal como trietanolamina.

30 El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo, por ejemplo, agitando el pigmento suspendido en una solución, dispersión o emulsión acuosa del fosfato orgánico. Preferiblemente, el fosfato orgánico se añade gradualmente a la suspensión de pigmento agitada. Se puede

emplear cualquier temperatura conveniente a la cual la suspensión acuosa sea líquida, pero las temperaturas preferidas son de 15 a 90°C. El pH inicial preferido es de 4 a 7, particularmente de 5 a 7. Pueden utilizarse valores pH fuera de estas gamas pero un pH demasiado alcalino puede conducir a revestimientos que, en cierto grado, pierden pigmento tras el lavado, o a la formación de hidroxidos metálicos en lugar de sales metálicas insolubles en agua del fosfato orgánico.

La cantidad de fosfato orgánico empleado corresponderá normalmente a la cantidad de revestimiento necesario, aunque, particularmente a elevados niveles de revestimiento, pueden presentarse ciertas pérdidas físicas y, en estos casos, puede ser necesario una cantidad inicial mayor.

En aquellos casos en donde se desea un revestimiento de un derivado metálico del fosfato orgánico, es necesario llevar a cabo el proceso de la invención en presencia de una sal soluble en agua del metal y es preferible precipitar el derivado metálico del fosfato orgánico o una sal soluble en agua del mismo y una sal soluble en agua del metal deseado en presencia del pigmento. Por ejemplo, el fosfato orgánico o su sal y la sal soluble en agua se pueden añadir independientemente en una proporción estequiométrica-mente equimolar, controlada, a la suspensión de pigmento agitada.

Como sales solubles en agua, se mencionan, por ejemplo, cloruros, nitratos, o si es adecuado, sulfatos de los metales con los cuales se desea formar un revestimiento de una sal metálica insoluble en agua del fosfato orgánico.

Si se desea, las propiedades de resistencia química del pigmento tratado se pueden mejorar aplicando una sal metálica insoluble en agua de ácido fosfórico, al mismo tiempo. Esto se puede efectuar convenientemente utilizando un ácido fosfórico además del fosfato orgánico o su sal, en combinación con una cantidad adecuadamente aumentada de sal metálica insoluble en agua.

Como fosfatos orgánicos que pueden ser empleados en el proceso de la invención, se mencionan, por ejemplo, dihidrógeno fosfato de oleilo, hidrógeno fosfato de dioleilo, dihidrógeno fosfato de cetilo (sal disódica), ácido N,N'-bis(4-etoxifenil)-fosforodiamídico (sal sódica), hidrógeno fosfato de difenilo, hidrógenofosfato de di-n-butilo, ácido glicerofosfórico (dihidrogenofosfato de 2,3-dihidroxi-propilo), hidrógeno fosfato de dimetilo, hidrógeno fosfato de di-2-etilexilo, hidrógeno fosfato de octil fenilo, dihidrógeno fosfato de fenilo y dihidrógeno pirofosfato de difenilo e hidrógeno y dihidrógeno fosfatos y pirofosfatos de condensados de óxido de etileno con alcoholes y alquilfenoles.

En aquellos casos en donde el fosfato orgánico o su sal no es fácilmente soluble en agua, es conveniente utilizar agentes solubilizantes o dispersantes, por ejemplo trietanolamina o condensado de nonilfenol/óxido de etileno.

Los pigmentos que pueden tratarse por el proceso de la invención, pueden haber sido tratados ya por otros medios conocidos para mejorar otras propiedades, tales como solidez al calor, a la luz o al dióxido de azufre atmosférico. Tales tratamientos, en el caso de los pigmentos de cromato de plomo, pueden implicar, por ejemplo, el revestimiento del pigmento con sílice opcionalmente en combinación con

óxido de antimonio, fosfatos metálicos y óxidos de metales tales como cerio, aluminio, estaño o titanio.

Dicho pre-tratamiento de los pigmentos no afecta significativamente a las ventajas de la dispersabilidad mejorada obtenida por el proceso de la invención.

Los pigmentos tratados de la invención son especialmente adecuados para utilizarse en pinturas basadas en medios orgánicos o en plásticos, a la vista de su dispersabilidad superior. Para utilizarse en tales medios, los pigmentos tratados se pueden tratar por técnicas convencionales, por ejemplo mediante molienda con arena.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes son en peso, a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO 1

Se agita a 65°C, una suspensión de aproximadamente 115 partes de pigmento de cromo molibdeno de tonalidad roja en 1250 partes de agua.

Una mezcla de 5 partes de fosfatos ácidos de mono etilo y dioleilo mezclados y 5 partes de trietanolamina, se diluye cuidadosamente a un volumen equivalente a 250 partes de agua, con agua, y esta mezcla se añade, en 15 minutos, a la suspensión agitada de pigmento. El pH sube a 8,2. Después de agitar durante 15 minutos, se aísla el pigmento por filtración, se lava y se seca del modo usual.

El pigmento, cuando se incorpora en resinas alquídicas de coagulación, para fabricar una pintura mediante molienda con arena, exhibe una dispersabilidad superior al pigmento sin tratar.

La suspensión del pigmento de tonalidad roja

5 empleado anteriormente, se prepara según el procedimiento siguiente: se disuelven en agua 351 partes de dicromato sódico dihidratado, 66,5 partes de molibdato sódico dihidratado, 13,7 partes de cloruro potásico y 21,6 de sulfato sódico, se añaden 288 partes de hidróxido sódico acuoso al 32% y el conjunto se diluye a un volumen equivalente a 1500 partes de agua. Esta solución, así como una solución 1 molar de nitrato de plomo de un volumen equivalente a 3000 partes de agua, se añaden simultáneamente, a 15°C, a 4000 partes de agua con 10 agitación. Se añade ácido nítrico diluido para reducir el pH a 2,4 y se continua la agitación durante 15 minutos. Se añaden, con agitación, 98 partes de silicato sódico acuoso (28% S_iO_2 , 9,2% Na_2O) disueltas en 400 partes de agua. La suspensión de pigmento se eleva a una temperatura de 65°C en 15 1 hora. Se añade una solución de 146 partes de sulfato amónico disueltas en 500 partes de agua, tras lo cual se añade carbonato sódico acuoso para llevar el pH a 7,8. Después del reposo, el agua sobrenadante se elimina por decantación. Se añade agua para llevar el volumen a un equivalente de 10.000 20 partes de agua y la temperatura se eleva a 65°C. Se añade una solución acuosa que contiene 27 partes de ácido cítrico, 76 partes de ácido clorhídrico concentrado y 26 partes de óxido de antimonio, tras lo cual el pH se lleva a 7 por la adición de una solución acuosa al 20% de carbonato sódico.

25 EJEMPLO 2

Se prepara una suspensión de aproximadamente 170 partes de un pigmento de cromo molibdeno de tonalidad roja, en un volumen equivalente a 2000 partes de agua, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La suspensión 30 agitada se calienta a 83°C y el pH se ajusta a 5,5 por la



adición de ácido nítrico diluido. Se mezclan 1,66 partes de fosfato ácido de oleilo mezclado con 2,3 partes de trietanolamina y se diluye con 250 partes de agua. Esta solución se añade a la suspensión agitada simultáneamente con, y en una proporción similar a, una segunda solución de 0,33 partes de cloruro de bario dihidratado disuelto en 250 partes de agua, en un periodo de 35 minutos aproximadamente. El pH final es de 6,9. El pigmento se aísla por filtración, se lava y se seca a 70-90°C.

El pigmento, cuando se incorpora en resina alquídica de cochuración, para preparar una pintura mediante molienda con bolas o con arena, exhibe una dispersabilidad superior a la de un pigmento sin tratar.

EJEMPLO 3

Se diluye con agua el volumen equivalente de 2400 partes de agua de nitrato de plomo 1,3 molar, a un volumen equivalente de 8.000 partes de agua y el pH se ajusta a 4 por adición de carbonato sódico acuoso al 10%. Se añade solución acuosa de dicromato sódico, con agitación, en unos 30 minutos, hasta que el exceso de plomo es 0,014 molar aproximadamente, necesitándose aproximadamente un volumen equivalente de 3600 partes de agua de una solución de 292 partes de dicromato sódico dihidratado, 125 partes de sulfato sódico anhidro, 25 partes de cloruro sódico y 280 partes de hidróxido sódico acuoso de densidad 1,5, en 3500 partes de agua. El pH sube a 5,3 aproximadamente. La solución de pigmento se calienta a 60°C durante 1 hora y se diluye luego a un volumen equivalente de 2000 partes de agua y se deja reposar durante 16 horas. El licor sobrenadante se elimina por decantación, se ajusta el volumen al equivalente de 10.000 partes de agua y

la lechada se agita y calienta a 70°C. Se añade ácido sulfúrico al 10% suficiente para reducir el pH a 2,6, seguido por adiciones de 28 partes de sulfonato sódico anhidro disuelto en 100 partes de agua, solución de carbonato sódico al 20% a pH 5,5, se añade, en 20 minutos 133 partes de solución de silicato sódico (29% SiO₂ y 10% Na₂O) en 250 partes de agua, se añaden, en 30 minutos, 140 partes de sulfato amónico disuelto en 500 partes de agua, una mezcla de 28 partes de ácido cítrico, 80 partes de ácido clorhídrico concentrado y 28 partes de óxido de antimonio y suficiente carbonato sódico al 20% para llevar el pH a 7. Después de agitar durante 10 minutos, el pigmento se aísla por filtración, se lava y se seca del modo usual para proporcionar aproximadamente 1000 partes de un pigmento amarillo limón que se puede emplear como control con fines comparativos.

Una suspensión acuosa que contiene 200 partes de pigmento, preparado como antes se ha descrito, se trata a 70°C añadiendo, en 15 minutos, una mezcla de 4 partes de fosfatos ácidos de mono oleilo y dioleilo mezclados y 4 partes de trietanolamina diluidas cuidadosamente con agua con un volumen equivalente de 250 partes de agua. Después de 15 minutos más de coagulación, el pigmento se filtra, se lava y se seca del modo usual.

El pigmento, cuando se incorpora en resina alquídica de almacenamiento, para fabricar una pintura mediante molienda con arena, exhibe una dispersabilidad superior con respecto al pigmento sin tratar.

EJEMPLO 4

Una suspensión que contiene 200 partes de un pigmento amarillo limón, preparado según el método del.

ejemplo 3, pigmento control, se trata a 70°C añadiendo a la misma, en 15 minutos, una mezcla de 4 partes de fosfato de dibutilo, 4 partes de etanolamina diluidas con agua a un volumen equivalente de 250 partes de agua. Después de agitar durante 15 minutos, el pigmento se filtra, se lava y se seca del modo usual.

El pigmento, cuando se incorpora en resina alquídica de cochuración, para fabricar una pintura mediante molienda con arena, exhibe una dispersabilidad superior a la del pigmento sin tratar.

EJEMPLO 5

Se repite el procedimiento del ejemplo 4 reemplazando el fosfato de dibutilo por la sal cálcica de 2,3-dihidroxipropilfosfato (una sal soluble en agua).

El pigmento muestra propiedades similares de dispersabilidad mejorada.

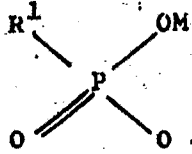
EJEMPLO 6

Una suspensión que contiene 200 partes de un pigmento de cromo de tonalidad roja, preparado según el ejemplo 1, se trata, a 70°C y pH 7, con una mezcla de 4 partes de trietanobamina y 30 partes de un éster fosfato de alcohol oleílico polietoxilado (5 moles de óxido de etileno por mol de alcohol oleílico), diluida con agua a un volumen equivalente a 250 de partes de agua, en 15 minutos. Después de agitar durante 15 minutos más, el pigmento se filtra, se lava y se seca del modo usual. El pigmento posee una dispersabilidad superior en comparación con la del pigmento sin tratar.

EJEMPLO 7

Se repite el procedimiento del ejemplo 6

R^2 es un grupo R^1 o un grupo hidroxilo o un grupo



5

M es un átomo de hidrógeno o de metal que proporcione un fosfato orgánico que sea insoluble en agua, y n es la valencia de M, o un sal soluble en agua del mismo.

10

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la sal soluble en agua es una sal de alcanolamina.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a ó 2^a, caracterizado porque la dispersión acuosa tiene un pH inicial entre 4 y 7.

15

4^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectúa en presencia de una sal soluble en agua de un metal que forma una sal insoluble en agua con el fosfato orgánico.

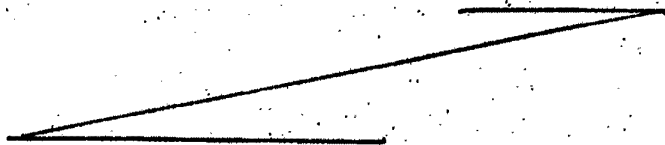
20

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque se efectúa en presencia de un ácido fosforico.

25

6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pigmento es un pigmento de cromato de plomo que ha sido revestido con sílice.

7^a.- Procedimiento para preparar un pig-



mento de dispersabilidad mejorada en medios orgánicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

30 SET. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOUET
P. D. Firmado: L. García Fernández

