

441630



PATENTE DE INVENCION

Le A 15 978-Sp.

Int. Cl.<sup>2</sup>: CO9C

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA IMPARTIR UNA TENDENCIA REDUCIDA  
A LA FLOCULACION A PIGMENTOS DE COLOR INORGANICOS.

---

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

---

Los pigmentos de color inorgánicos, tales como  
óxidos de hierro, óxidos de cromo, pigmentos de cadmio o de  
fases mixtas tienden en las pinturas, después de su disper-  
sión, a un floculado más o menos fuerte, según la humec-  
5 tabilidad del pigmento y la capacidad de humectación del

aglutinante. Aquí, se forman por la unión de las partículas individuales de pigmento unos aglomerados más grandes, así llamados floculados (DIN 53 206), que se pueden volver a dividir mediante reducida aplicación de solicitudes de cizallamiento.

5 La floculación del pigmento conduce, debido a la distribución irregular en la pintura, a una disminución de su capacidad de esparción, es decir, a un desplazamiento de la tonalidad de color y a una disminución de la capacidad de cobertura. Debido a la destrucción mecánica relativamente fácil de los flocu-

10 lados y, según la receta, una formación de nuevo de diferente rapidez, depende la medida de la variación de la tonalidad del color y de la capacidad de cobertura también de otros muchos factores externos, tales como tiempo de almacenamiento, método de aplicación y tiempo de ventilación de las pinturas.

15 Debido a las mayores necesidades de aglutinante de los floculados y de su distinta forma y tamaño se presenta, por ejemplo, en las lacas industriales, una disminución del grado de brillo y un aumento del velo de brillo. La industria de las lacas no está, por lo tanto, interesada en pigmentos floculantes.

20

Se conocen procedimientos para el tratamiento ulterior de los pigmentos para mejorar sus propiedades para los materiales sintéticos y las lacas. Así, según la patente US 3 017 283, se obtienen óxidos de hierro estables a la corrosión mediante tratamiento ulterior con fosfátidos de soja.

25 En las patentes US 2 917 400 y 3 052 644 se describen óxidos de hierro transparentes, que se forman por tratamiento ulterior con ácidos monocarboxílicos alifáticos. La publicación alemana DOS 2 001 381 describe pigmentos inorgánicos fácilmente dispersables por tratamiento ulterior con resinas alquíli-

30

cas modificadas con ácido graso, no secantes. Este tratamiento  
ulterior, sin embargo, no reduce casi la tendencia a la flocu-  
lación de los pigmentos. La publicación alemana DOS 2 202 527  
describe pigmentos de color estables a la floculación con buen  
5 efecto protector contra la corrosión mediante tratamiento de  
los pigmentos con N,N'-diacildiaminas. Los pigmentos de color  
así tratados presentan una mayor estabilidad a la floculación  
que, sin embargo, para muchos fines de aplicación, tales co-  
mo, por ejemplo, la pigmentación de pinturas usuales y lacas  
10 industriales a base de resinas alquídicas de aceite corto,  
medio y largo, no resulta suficiente.

El cometido de la presente invención es, por lo  
tanto, poner a disposición pigmentos de color inorgánicos con  
reducida tendencia a la floculación en todos los aglutinantes  
15 usuales, tales como, por ejemplo, resinas alquídicas de acei-  
te largo, medio y corto.

Objeto de la presente invención son los pigmentos  
de color inorgánicos tratados ulteriormente, con reducida ten-  
dencia a la floculación, con un contenido de sustancias ten-  
sioactivas, caracterizados porque contienen polialquillengli-  
20 coles de fórmula general (I)



con pesos moleculares de 800 a 25 000, preferentemente de  
800 a 12 000, y/o productos de reacción de estos compuestos  
25 con

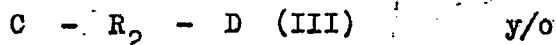
a) 0,1 - 2 , preferentemente 0,8 - 2 moles de ácidos mono-  
y/o policarboxílicos de fórmula general (II)



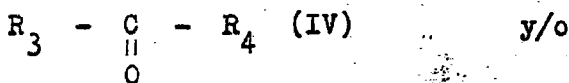
y/o ácido carbónico en forma de sus derivados: éster o haluros de ácido y/o

b) 0,1 - 1, preferentemente 0,5 - 1 mol de aldehidos de fórmula general (III)

5

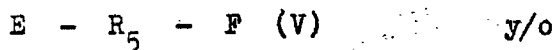


c) 0,1 - 1, preferentemente 0,5 - 1 mol de cetonas de fórmula general (IV)



10

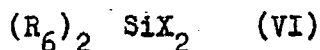
d) 0,1 - 2, preferentemente 1,0 - 1,8 moles de isocianatos de fórmula general (V)



e) 0,1 - 2, preferentemente 0,6 - 1,6 moles de diceteno y/o

f) 0,1 - 2, preferentemente 0,8 - 2,0 moles de organohalógenosilanos de fórmula general (VI)

15



20

en cantidades de un 0,1 a 15 % en peso, donde R' significa H, CH<sub>3</sub>, preferentemente H; R" significa H, CH<sub>3</sub>, preferentemente H; x representa 20 - 1300, preferentemente 20 - 700; R<sub>1</sub> significa C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> alquileo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alquilideno, fenileno o un enlace directo, donde los restos mencionados pueden estar, en caso dado, sustituidos por flúor, cloro, bromo, grupos arilo, fenoxi y alcoxi; A y B significan, independientes entre sí, hidrógeno o un grupo carboxilo bajo la condición de que

cuando  $R_1$  es un enlace directo, A y B no pueden significar simultáneamente hidrógeno;  $R_2$  significa  $C_1-C_{20}$ -alquileo, fenileno, naftileno o un enlace, pudiendo los restos mencionados estar sustituidos por flúor, cloro, bromo, arilo, fenoxi, alcoxi; C y D, independientes entre sí, significan hidrógeno o un grupo aldehído, bajo la condición de que cuando  $R_2$  significa un enlace, C y D no pueden significar simultáneamente hidrógeno;  $R_3$  y  $R_4$ , independientes entre sí, significan alquilo, fenilo o juntos forman un resto  $C_4-C_6$  alquileo cíclico, donde los restos mencionados pueden estar sustituidos por flúor, cloro, bromo, arilo, fenoxi, alcoxi;  $R_5$  significa  $C_3-C_{10}$  alquileo, fenileno o 4,4'-difenilmetano, donde los restos mencionados pueden estar, en caso dado, sustituidos por flúor, cloro, bromo, arilo, fenoxi, alcoxi; E y F, independientes entre sí, significan hidrógeno o grupos isocianato;  $R_6$  significa metilo o etilo y X significa cloro, bromo o iodo.

En las sustancias tensioactivas empleadas según la presente invención, se trata de polialquilenglicoles, ésteres, poliésteres, acetales, cetales, uretanos, compuestos de 1,3-dicarbonilo y éter de diorganilsilanoles especiales. Los ácidos mono- o policarboxílicos adecuados para la formación de ésteres o bien poliésteres con los polialquilenglicoles poseen un peso molecular de 50 a 1000, preferentemente 100 a 500, y 1 - 6 grupos COOH por 350 unidades de peso molecular. Ejemplos de éstos son el ácido fórmico, ácido acético, los ácidos  $C_2-C_{20}$ -carboxílicos saturados e insaturados, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido carbónico, por ejemplo, en forma de sus derivados fosgeno y difenilcarbonato, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido pirromelítico, ácido melítico, ácido oxálico, ácido malónico, ácidos  $C_2-C_{10}$ -dicarboxílicos

saturados e insaturados. Compuestos especialmente preferentes en el sentido de la invención son los ésteres de polietilenglicol ("policera") con un peso molecular medio de 6000 ("policera 6000") con ácido ftálico, así como con ácido malónico, ácido succínico, ácido estearínico, ácido adípico y ácido pirromelítico y de polietilenglicol con el peso molecular 12000 ("policera 12000") con ácido estearínico.

Los ésteres de la presente invención se obtienen preferentemente por condensación del polietilenglicol con los ácidos mono- o policarboxílicos empleando por cada grupo OH del polietilenglicol la cantidad equimolar de ácido carboxílico. La obtención de tales ésteres se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, tomo VIII, páginas 516 - 526.

Los aldehidos y dialdehidos adecuados para la formación de acetal con el polialquilenglicol tienen un peso molecular de 25 a 600. Ejemplos para esto son formaldehido, acetaldehido, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-aldehidos saturados e insaturados, benzaldehido, glioxal, ácido glioxílico, dialdehido malónico, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-dialdehidos saturados e insaturados, dialdehido tereftálico, dialdehido ftálico y dialdehido isoftálico. Con preferencia se emplea el dialdehido tereftálico.

Ejemplos de las cetonas adecuadas para la formación de cetal con el polialquilenglicol son acetona, etilmetilcetona, benzofenona, acetofenona, propiofenona y ciclohexanona. Con preferencia se emplea la benzofenona y acetofenona (obtención de tales acetales o bien cetales, véase, por ejemplo, Houben-Weyl, tomo IV/3, 204 - 220). Ejemplos de isocianatos y diisocianatos adecuados para la formación de uretano son fenilisocianato, hexametilendiisocianato, 2,4-toluilendiisocianato, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-

difenilmetano. Preferentemente se emplean el hexametilendiisocianato y toluilendiisocianato. La obtención de tales uretanos se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, tomo XIV/2, 71 - 75. la obtención de los isocianatos en Houben-Weyl, tomo VIII, 119 - 129.

Para la obtención de los compuestos 1,3-dicarbonilo es especialmente adecuado el diceteno. La obtención de estos compuestos se describe en Houben-Weyl, tomo VII/4, páginas 115 - 122.

Ejemplos de compuestos de silicio adecuados, que según la presente invención se pueden hacer reaccionar con polialquilenglicol con un peso molecular de 800 - 25 000, son dimetildiclorosilano y dietildiclorosilano. La obtención de tales éteres de diorganosilanoles se efectúa según la éter-síntesis de Williamson, Makromolekulare Chem. 18/19 (1956) página 511.

El tratamiento ulterior de los distintos pigmentos inorgánicos con los polietilenglicoles especiales y derivados de los polietilenglicoles se puede efectuar, por ejemplo, mediante goteo de una solución o emulsión acuosa u orgánica o de una fusión de la sustancia de tratamiento ulterior a una dispersión acuosa de los pigmentos o también sobre el pigmento seco en los grupos mezcladores usuales. Además, el tratamiento ulterior se puede realizar en un molino de chorro de vapor mediante inyección a través de toberas de la solución o emulsión acuosa u orgánica o de la fusión de la sustancia de tratamiento ulterior sobre el pigmento. Por ejemplo, también es posible introducir la sustancia de tratamiento ulterior seca en una suspensión acuosa u orgánica de los pigmentos en los grupos mezcladores usuales.

Los pigmentos tratados ulteriormente no muestran, después de su incorporación en los aglutinantes, ninguna floculación o sólo una muy reducida. Por ejemplo, las resinas alquídicas de aceite corto, medio y largo, pigmentadas con los colorantes tratados ulteriormente no presentan, después del así llamado ensayo "rub out", ninguna diferencia o sólo una diferencia muy reducida de claridad entre la superficie frotada y sin frotar de la laca aplicada. El ensayo rub out es un ensayo empleado usualmente en la industria de las lacas y permite una ulterior comprobación del comportamiento a la floculación.

Según este ensayo se aplica el pigmento a comprobar en capa delgada sobre una placa de vidrio. La laca aún húmeda sobre la placa de vidrio se frota a continuación con el dedo. Si el pigmento ha floculado, entonces los floculados se destruyen por cizallamiento al frotar, con lo que se varía la tonalidad del color en comparación con las superficies sin frotar. En base de la evaluación colorimétrica según DIN 5033, hoja 7, se obtienen, para los distintos pigmentos, valores de color determinados  $\Delta X$  o bien  $\Delta Y$  para la diferencia entre la superficie frotada y sin frotar para las lacas individuales frotadas con los pigmentos de color sin tratar y tratados (véanse las tablas 1 a 6). Aquí, tienen los pigmentos de color tratados ulteriormente y dispersados en las resinas alquídicas de aceite largo, medio o corto, claramente unos valores  $\Delta Y$  o bien  $\Delta X$  más reducidos que los correspondientes productos sin tratar. Esto se debe a una floculación más reducida de los pigmentos de color tratados ulteriormente en estos aglutinantes, lo que, como consecuencia, se expresa también en la menor diferencia de claridad  $\Delta X$  o bien  $\Delta Y$  entre la superficie frotada y sin frotar.

5 El tratamiento ulterior de los pigmentos con polietilenglicoles especiales y los productos de reacción obtenidos de éstos, tales como ésteres, poliésteres, acetales, cetales, uretanos, compuestos de 1,3-dicarbonilo y de silicio, no originan ningún empeoramiento de sus conocidas propiedades tales como color, estabilidad al color, combinabilidad y compatibilidad con los demás agentes auxiliares en las pinturas.

10 Los pigmentos de la presente invención se pueden emplear, por lo tanto, ventajosamente para la pigmentación de pinturas. Por ejemplo, son muy apreciados como pigmentos especialmente sólidos a la luz en la industria de las lacas.

Los ejemplos a continuación explican con más detalle el procedimiento de la presente invención (los resultados se han resumido en las tablas):

15 Ejemplo la

50 g de verde de óxido de cromo puro, molturado ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se suspenden en 300 cc de agua y se mezcla con una solución de 0,5 g de un éster de polietilenglicol con el peso molecular medio 6000 y anhídrido de ácido ftálico (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua. La suspensión se agita durante una hora. Después, se retira el agua por destilación y el pigmento se seca a  $60^\circ$  en vacío.

Ejemplo lb

25 En una resina alquídica de aceite largo, modificada con ácidos grasos vegetales, con un contenido en aceite de un 66 % y un contenido en anhídrido de ácido ftálico de un 25 %, se frota verde de óxido de cromo sin tratar y tratado ulteriormente según el ejemplo l con una concentración en volumen

de pigmento (PVK) de un 10 %, durante 4 horas en el molino  
oscilante de bolas. Después, se aplica la laca con un estira-  
dor de películas automático en un espesor de 120  $\mu$ m sobre una  
5 una parte de la película de laca perpendicular en la direc-  
ción de aplicación y se miden ópticamente las diferencias de  
claridad  $\Delta Y$  entre la superficie frotada y sin frotar, siendo  
la magnitud del valor  $\Delta Y$  una medida de la floculación. El  
10 óxido de cromo sin tratar tiene un valor  $\Delta Y$  de 1,1, el óxido  
de cromo tratado ulteriormente según el ejemplo la, tiene un  
valor  $\Delta Y$  de 0,3.

Ejemplo 1c

En una resina alquídica de aceite medio, modificada  
con ácidos grasos vegetales secantes, con un contenido en  
15 aceite de un 50 % y un contenido en anhídrido de ácido ftáli-  
co de un 28 % se frota verde de óxido de cromo sin tratar y  
tratado ulteriormente según el ejemplo la, tal y como se ha  
descrito en el ejemplo 1b, y se mide ópticamente. El óxido de  
cromo sin tratar tiene un valor  $\Delta Y$  de 0,5, el óxido de cromo  
20 tratado ulteriormente, según el ejemplo la, tiene un valor  
 $\Delta Y$  de 0,4.

Ejemplo 1d

En una resina alquídica de aceite corto a base de  
25 ácidos grasos sintéticos saturados, de bajo peso molecular,  
con un contenido en aceite de un 24 % y un contenido en anhí-  
drido de ácido ftálico de un 43 %, que se ha combinado en pro-  
porción 75 : 25 con una resina de melamina, se frota verde  
de óxido de cromo sin tratar con un PVK de 10 % durante 10  
30 horas en el molino oscilante de bolas. Después se pulveriza

5 la laca hasta cubrir totalmente un dondo de contraste. Después de 5 minutos se frota una parte de la película de la laca perpendicular en dirección de la pulverización y se mide ópticamente la diferencia de claridad  $\Delta Y$  entre la superficie frotada y sin frotar. El óxido de cromo sin tratar tiene un valor  $\Delta Y$  de 1,0, el óxido de cromo tratado posteriormente según el ejemplo la un valor  $\Delta Y$  de 0,8.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

10 El óxido de hierro tratado posteriormente con un 1 % de N,N'-diformilhexametildiamina según la publicación alemana DOS 2 202 527 con un tamaño de partícula medio de 0,1  $\mu$ , tenía en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto, como en los ejemplos lb, lc y ld los siguientes valores  $\Delta X$ :-

15

	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de aceite medio	Resina alquídica de aceite corto
Oxido de hierro (0,1 $\mu$ )	$\Delta X$ 1,4	$\Delta X$ 0,4	$\Delta X$ 1,2
20 Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ) tratado según el ejemplo 2	1,6	0,5	0,5

Ejemplo 2a

25 50 g de óxido de hierro con un tamaño de partícula medio de 0,1  $\mu$  se tratan posteriormente, como en el ejemplo la, con una solución de 0,25 g de un éster de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) y anhídrido de ácido ftálico (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.

Ejemplo 2b

El óxido de hierro tratado anteriormente según el ejemplo 2a se frotó en resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :

5

10

	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de aceite medio	Resina alquídica de aceite corto
Oxido de hierro (0,1 $\mu$ )	$\Delta X$ 1,6	$\Delta X$ 0,5	$\Delta X$ 1,2
Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ) tratado según el ejemplo 2a	0,2	0,2	0,8

15

Ejemplo 3a

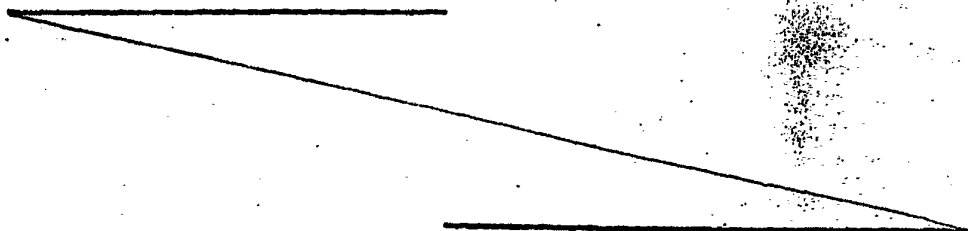
50 g de óxido de hierro con un tamaño de partícula medio de 0,1  $\mu$  se trató anteriormente como en el ejemplo la con una solución de 0,5 g de un éster de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) y ácido malónico (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.

20

Ejemplo 3b

El óxido de hierro tratado anteriormente según el ejemplo 3a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :

25



	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de acei- te corto	
5	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ )	$\Delta X$ 1,6	$\Delta X$ 0,5	$\Delta X$ 1,2
	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ) tratado según el ejem- plo 3a	0,3	0,0	1,0
10	<u>Ejemplo 4a</u>			
	50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,1 $\mu$ ) se trató ulteriormente como en el ejemplo 1a con una solución de 0,5 g de un éster de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) y ácido succínico (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.			
15	<u>Ejemplo 4b</u>			
	El óxido de hierro tratado ulteriormente según el ejemplo 4a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como en los ejemplos 1b, 1c y 1d y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores $\Delta X$ :			
20				
25				
	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ )	$\Delta X$ 1,6	$\Delta X$ 0,5	$\Delta X$ 1,2
30	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ) tratado según el ejem- plo 4a	0,0	0,2	1,1

Ejemplo 5a

5 50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,1  $\mu$ ) se trató ulteriormente como en el ejemplo la con una solución de 0,25 g de un éster de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) y ácido estearínico (proporción molar 1 : 2) en 30 cc de agua.

Ejemplo 5b

10 El óxido de hierro tratado ulteriormente según el ejemplo 5a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo medio y corto, como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :

	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de acei- te corto
15			
	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ )	$\Delta X$ 1,6	$\Delta X$ 0,5 $\Delta X$ 1,2
20	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ) tratado según el ejem- plo 5a	0,0	0,1 0,7

Ejemplo 6a

25 50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,1  $\mu$ ) se trataron ulteriormente, como en el ejemplo la, con una solución de 0,25 g de un uretano de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) y hexametildiisocianato (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.

Ejemplo 6b

30 El óxido de hierro tratado ulteriormente según el

ejemplo 6a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto, como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :

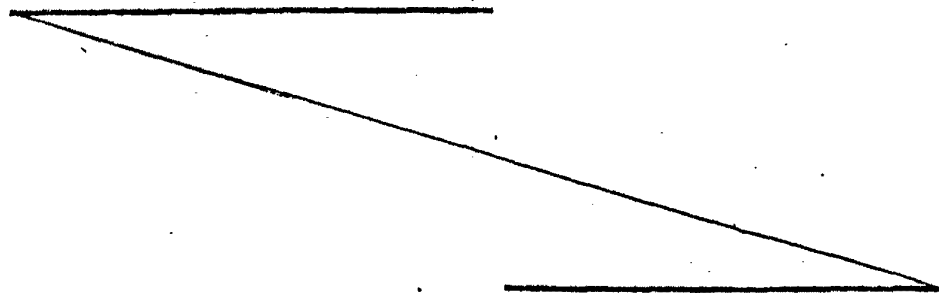
	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de aceite medio	Resina alquídica de aceite corto
5			
	$\Delta X$	$\Delta X$	$\Delta X$
	1,6	0,5	1,2
10			
	$\Delta X$	$\Delta X$	$\Delta X$
	0,2	0,0	0,6

Ejemplo 7a

15 50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,25  $\mu$ ) se trataron ulteriormente como en el ejemplo la con una solución de 0,25 g de un éster de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) y anhídrido de ácido succínico (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.

Ejemplo 7b

20 El óxido de hierro tratado ulteriormente según el ejemplo 7a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :



	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de acei- te corto	
5	Oxido de hierro (0,25 $\mu$ )	$\Delta X$ 2,2	$\Delta X$ 0,6	$\Delta X$ 1,8
	Oxido de hierro tratado según el ejemplo 7a	0,3	0,4	1,5
10	<u>Ejemplo 8a</u>			
	50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula me- dio = 0,25 $\mu$ ) se trataron ulteriormente como en el ejemplo la con una solución de 0,25 g de un diéster de polietilenglicol (peso molecular medio 12000) y difenilcarbonato (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.			
15	<u>Ejemplo 8b</u>			
	El óxido de hierro tratado ulteriormente según el ejemplo 8a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores $\Delta X$ :			
20				
	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de acei- te corto	
25	Oxido de hierro (0,25 $\mu$ )	$\Delta X$ 2,2	$\Delta X$ 0,6	$\Delta X$ 1,8
	Oxido de hierro (0,25 $\mu$ ) tratado según el ejem- plo 8a	0,4	0,5	1,5

Ejemplo 9a

5 50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,25  $\mu$ ) se trataron ulteriormente como en el ejemplo la con una solución de 0,25 g de un compuesto de silicio de polietilenglicol (peso molecular medio 12000) y dimetildiclorosilano (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.

Ejemplo 9b

10 El óxido de hierro tratado ulteriormente según el ejemplo 9a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :

15

	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de aceite medio	Resina alquídica de aceite corto
Oxido de hierro (0,25 $\mu$ )	$\Delta X$ 2,2	$\Delta X$ 0,6	$\Delta X$ 1,8
20 Oxido de hierro (0,25 $\mu$ ) tratado según el ejemplo 9a	0,5	0,4	1,6

Ejemplo 10a

25 50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,8  $\mu$ ) se trataron ulteriormente como en el ejemplo la con una solución de 0,75 g de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) en 30 cc de agua.

Ejemplo 10b

30 El óxido de hierro tratado ulteriormente según el

ejemplo 10a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :

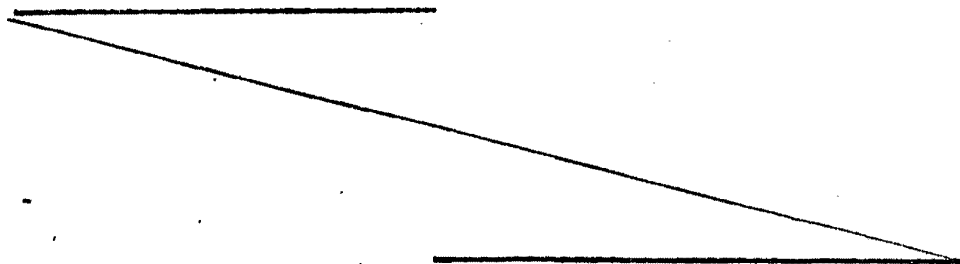
	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de aceite medio	Resina alquídica de aceite corto
5			
	$\Delta X$	$\Delta X$	$\Delta X$
	0,8	0,5	1,1
10			
	$\Delta X$	$\Delta X$	$\Delta X$
	0,2	0,3	0,5

Ejemplo 11a

15 50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula medio 0,8  $\mu$ ) se trataron ulteriormente como en el ejemplo 1a con una solución de 0,25 g de un éster de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) y ácido adípico (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.

Ejemplo 11b

20 El óxido de hierro tratado ulteriormente según el ejemplo 11a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como indicado en los ejemplos lb, lc y ld y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :



	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de aceite corto	
5	Oxido de hierro (0,8 $\mu$ )	$\Delta X$ 0,8	$\Delta X$ 0,5	$\Delta X$ 1,1
	Oxido de hierro (0,8 $\mu$ ) tratado según el ejem- plo 11a	0,3	0,3	0,8
	<u>Ejemplo 12a</u>			
10	50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula me- dio = 0,8 $\mu$ ) se trataron como en el ejemplo 1a con una solu- ción de 0,25 g de un éster de polietilenglicol (peso molecu- lar medio 6000) y ácido estearínico (proporción molar 1 : 2) en 30 cc de agua.			
15	<u>Ejemplo 12b</u>			
20	El óxido de hierro tratado anteriormente según el ejemplo 12a se frotó en las resinas alquídicas de aceite lar- go, medio y corto como descrito en los ejemplos 1b, 1c y 1d y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores $\Delta X$ :			
25	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de acei- te corto	
	Oxido de hierro (0,8 $\mu$ )	$\Delta X$ 0,8	$\Delta X$ 0,5	$\Delta X$ 1,1
30	Oxido de hierro (0,8 $\mu$ ) tratado según el ejem- plo 12a	0,4	0,2	0,9

Ejemplo 13a

5 50 g de óxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,8  $\mu$ ) se trataron ulteriormente como descrito en el ejemplo 1a con una solución de 0,25 g de un éster de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) y ácido (proporción molar 1 : 1) en 30 cc de agua.

Ejemplo 13b

10 El óxido de hierro tratado ulteriormente según el ejemplo 13a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como descrito en los ejemplos 1b, 1c y 1d y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :

	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de aceite medio	Resina alquídica de aceite corto
15 Oxido de hierro (0,8 $\mu$ )	$\Delta X$ 0,8	$\Delta X$ 0,5	$\Delta X$ 1,1
20 Oxido de hierro (0,8 $\mu$ ) tratado según el ejemplo 13a	0,2	0,5	0,9

Ejemplo 14a

25 50 g de sulfoselenido de cadmio (tamaño de partícula medio = 0,5  $\mu$ ) se trataron ulteriormente como en el ejemplo 1a con una solución de 0,5 g de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) en 30 cc de agua.

Ejemplo 14b

30 El sulfoselenido de cadmio tratado ulteriormente se

gún el ejemplo 14a se frotó en las resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como descrito en los ejemplos 1b, 1c y 1d y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta X$ :

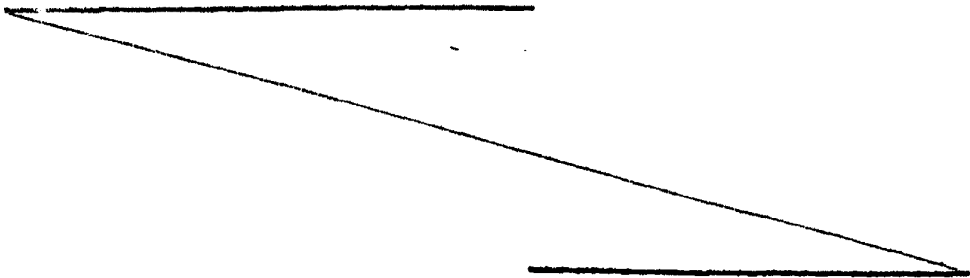
	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de aceite medio	Resina alquídica de aceite corto
5			
	$\Delta X$	$\Delta X$	$\Delta X$
	1,7	1,0	1,4
10			
	$\Delta X$	$\Delta X$	$\Delta X$
	0,7	0,0	1,1

Ejemplo 15a

15 50 g de óxido de fase mixta verde (tamaño de partícula medio =  $0,4 \mu$ ) del sistema óxido de Ti-Co-Ni-Zn con estructura espinel se trataron ulteriormente como descrito en el ejemplo 1a con una solución de 0,5 g de polietilenglicol (peso molecular medio 6000) en 30 cc de agua.

Ejemplo 15b

20 El óxido de fase mixta verde tratado ulteriormente según el ejemplo 15a se frotó en resinas alquídicas de aceite largo, medio y corto como descrito en los ejemplos 1b, 1c y 1d y se midió ópticamente. Se obtuvieron los siguientes valores  $\Delta Y$ :



	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de acei- te corto	
5	Oxido de fase mixta verde (0,4 $\mu$ )	$\Delta Y$ 1,3	$\Delta Y$ 0,6	$\Delta Y$ 1,1
	Oxido de fase mixta verde (0,4 $\mu$ ) tratado según el ejemplo 15a	0,9	0,3	0,8

Tablas de Resumen

	Pigmento	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de aceite corto
	<u>Tabla 1</u>			
15	$Cr_2O_3$ (sin tratar)	$\Delta Y$ 1,1	$\Delta Y$ 0,5	$\Delta Y$ 1,0
	$Cr_2O_3$ (con 1 % en peso de éster de policera 6000 y ácido ftálico)	0,3	0,4	0,8
	<u>Tabla 2</u>			
20	Oxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,1 $\mu$ )	$\Delta X$ 1,6	$\Delta X$ 0,5	$\Delta X$ 1,2
	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de éster de policera 6000 y ácido ftá- lico)	0,2	0,2	0,8
25	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ; con 1 % en peso de éster de po- licera 6000 y ácido malóni- co)	0,3	0,0	1,0
30	Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ; con 1 % en peso de éster de poli- cera 6000 y ácido succínico)	0,0	0,2	1,1

Pigmento	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de acei- te corto
5 Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de éster de policera 6000 y ácido estearínico)	0,0	0,1	0,7
10 Oxido de hierro (0,1 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de uretano de policera 6000 y hexametildisocianato)	0,2	0,0	0,6
<u>Tabla 3</u>			
Oxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,25 $\mu$ )	$\Delta X$ 2,2	$\Delta X$ 0,6	$\Delta X$ 1,8
15 Oxido de hierro (0,25 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de éster de policera 6000 y anhídrido de ácido succínico)	0,3	0,4	1,5
20 Oxido de hierro (0,25 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de diéster de policera 12000 y difenilcarbonato)	0,4	0,5	1,5
25 Oxido de hierro (0,25 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de compuesto de silicio de policera 12000 y dimetildiclorosilano)	0,5	0,4	1,6
<u>Tabla 4</u>			
Oxido de hierro (tamaño de partícula medio = 0,8 $\mu$ )	$\Delta X$ 0,8	$\Delta X$ 0,5	$\Delta X$ 1,1
30 Oxido de hierro (0,8 $\mu$ ; con 1,5 % en peso de policera 6000)	0,2	0,3	0,5

	Pigmento	Resina al- quídica de aceite lar- go	Resina al- quídica de aceite me- dio	Resina al- quídica de aceite corto
5	Oxido de hierro (0,8 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de éster de policera 6000 y ácido adípico)	0,3	0,3	0,8
10	Oxido de hierro (0,8 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de éster de policera 6000 y ácido estearínico)	0,4	0,2	0,9
	Oxido de hierro (0,8 $\mu$ ; con 0,5 % en peso de éster de policera 6000 y ácido	0,2	0,5	0,9
15	<u>Tabla 5</u> Sulfoselenido de cadmio (tamaño de partícula medio = 0,5 $\mu$ )	$\Delta X$ 1,7	$\Delta X$ 1,0	$\Delta X$ 1,4
20	Sulfoselenido de cadmio (0,5 $\mu$ ; con un 1 % en peso de policera 6000)	0,7	0,0	1,1
25	<u>Tabla 6</u> Oxido de fase mixta verde (tamaño de partícula medio = 0,4 $\mu$ del sistema óxido de Ti-Co-Ni-Zn con estructura	$\Delta Y$ 1,3	$\Delta Y$ 0,6	$\Delta Y$ 1,1
	Oxido de fase mixta verde (0,4 $\mu$ ; con un 1 % en peso de policera 6000)	0,9	0,3	0,8

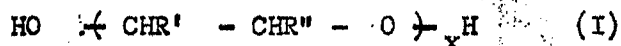
N O T A

30

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 Alemania con el nº P 24 48 298.2 de 10 de octubre de 1.974; 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 IMPARTIR UNA TENDENCIA REDUCIDA A LA FLOCULACION A PIGMENTOS DE COLOR INORGANICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para impartir una tendencia reducida a la floculación a pigmentos de color inorgánicos, caracterizado porque comprende aplicar a dichos pigmentos, como una fusión, solución o emulsión, de 0,1 a 15 % en peso aproximadamente de al menos un surfactante elegido del grupo consistente en polialquilenglicoles de fórmula general (I)



con pesos moleculares de 800 a 25.000, preferentemente de 800 a 12.000, y/o productos de reacción de estos compuestos con a) 0,1 - 2, preferentemente 0,8 - 2 moles de ácidos mono- y/o policarboxílicos de fórmula general (II)



y/o ácido carbónico en forma de sus derivados éster o haluros de ácido y/o b) 0,1 - 1, preferentemente 0,5 - 1 mol de



flúor, cloro, bromo, arilo, fenoxi, alcoxi; C y D, independientes entre sí, significan hidrógeno o un grupo aldehído, bajo la condición de que cuando  $R_2$  significa un enlace, C y D no pueden significar simultáneamente hidrógeno;  $R_3$  y  $R_4$ , independientes entre sí, significan alquilo, fenilo o juntos forman un resto  $C_4-C_6$  alquileo cíclico, donde los restos mencionados pueden estar sustituidos por flúor, cloro, bromo, arilo, fenoxi, alcoxi;  $R_5$  significa  $C_3-C_{10}$  alquileo, fenileno ó 4,4'-difenilmetano, donde los restos mencionados pueden estar, en caso dado, sustituidos por flúor, cloro, bromo, arilo, fenoxi, alcoxi; E y F, independientes entre sí, significan hidrógeno o grupos isocianato;  $R_6$  significa metilo o etilo y X significa cloro, bromo o iodo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque polialquilenglicol y ácidos mono- y/o policarboxílicos se hacen reaccionar, de manera que por cada grupo OH del polialquilenglicol se emplee la cantidad equimolar de ácido carboxílico.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los pigmentos son a base de óxido de hierro, óxido de cromo, pigmento de cadmio o de fase mixta.

4.- Procedimiento para impartir una tendencia reducida a la floculación a pigmentos de color inorgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 9 OCT. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

Firmado: L. Costa Fernández

