

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	(11) NUMERO	A1
	(12) FECHA DE PRESENTACION	
	457.539	
	15-9-76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
37837/75	15 de septiembre de 1975	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01F 3/12, 17/04, 17/52	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA DISPERSION ACUOSA DE UN SOLIDO INSOLUBLE EN AGUA.

(71) SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

POOR
QUALITY

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de sólidos esencialmente insolubles en agua.

5 Es una práctica común en la preparación de dispersiones acuosas de sólidos, por ejemplo, colorantes dispersados, pigmentos, farmacéuticos y agroquímicos, triturar una suspensión acuosa de sólido en presencia de un agente tensioactivo insoluble en agua, de bajo peso molecular anfipático, que se denominará a continuación agente tensioactivo. Un compuesto anfipático
10 es el que contiene grupos liófilos y liofílicos convenientemente separados. Tales compuestos de sus propiedades son bien conocidos en la técnica de la química de superficie y se discuten en el capítulo I de "Actividad de superficie" de Moillet, Collie & Black (EIFN Spon: 1961) y también el capítulo 4 de
15 Dispersión de polvos en líquidos "Ed Parfitt 2nd Edition (Applied Sciences: 1973)".

En nuestra definición de agente tensioactivo incluimos, a demás de las moléculas anfipáticas simples bien definidas tales como jabones, sulfonatos de hidrocarburos de cadena larga,
20 etc, condensados de óxido de etileno de alcoholes grasos, aminas, etc, polímeros de bajo peso molecular tales como las sales de condensados de hidrocarburos aromáticos/formaldehído ó fenol/formaldehído que contienen grupos de ácidos sulfónicos, como por ejemplo los productos de condensación de ácido naftalen-
25 2-sulfónico y formaldehído, y copolímeros hidrolizados de estireno/anhídrido maleico. Mediante la expresión bajo peso molecular se indican polímeros que tienen pesos moleculares de aproximadamente 5000 y por debajo.

30 Son agentes tensioactivos preferidos los condensados derivados de formaldehído y naftaleno y ácido bencensulfónico

opcionalmente que contienen otros grupos adheridos a los anillos aromáticos y particularmente del ácido naftalen-2-sulfónico.

Se cree generalmente que la función de las moléculas de agentes tensioactivos durante el procedimiento de trituración es que sea rápida y fuertemente absorbida sobre la superficie de las pequeñas partículas del sólido mientras se producen y por lo tanto que inhiban la reagregación y el crecimiento de cristales.

Se distinguen de este modo los agentes tensioactivos de la clase de resinas o polímeros solubles en agua formadores de película de peso molecular relativamente alto, a las que nos referiremos a continuación como resinas, tales como por ejemplo polivinilalcohol, poli-N-vinil-2-pirrolidona, polimetacrilatos, poliacrilatos y derivados de celulosa solubles en agua, tales como carboximetil celulosa de sodio y metil celulosa con pesos molecular de aproximadamente 10.000 y superiores y de preferencia 20.000 y superiores. En algunos de los resultados de estas dispersiones, por ejemplo tintas de impresión en gotas, es importante la viscosidad y se prefiere por lo tanto que el peso molecular de la resina esté por debajo de 500.000 y más particularmente por debajo de 400.000. Las resinas especialmente preferidas tienen pesos moleculares dentro de la gama de 20.000 a 100.000.

Estas resinas se usan a menudo como agentes estabilizantes y/o de suspensión para la preparación de suspensiones acuosas de sólidos. El mecanismo de adsorción de tales resinas en la superficie sólida se cree que está relacionado con el tipo de entropía configuracional, dependiendo la configuración más probable de ambas las propiedades de la solución y el comportamiento de la superficie.

En comparación con los agentes tensioactivos, las resinas han demostrado ser relativamente ineficaces como coadyuvantes para la producción de dispersiones desfloculadas concentradas de fino tamaño de partícula, por ejemplo un diámetro medio por debajo de los 20 micrones, y en muchas aplicaciones industriales de dispersiones es una práctica común producir, mediante trituración de un sólido en presencia de un agente tensioactivo solamente como a una dispersión del sólido que se mezcla luego con una resina y otra substancia antes de aplicarse. En el caso de formulaciones farmacéuticas y agroquímicas y pinturas con base acuosa tales resinas sirven como espesantes o estabilizadores para inhibir la deposición y en pinturas y composiciones de impresión pueden servir como ligadores formadores de película para proteger la impresión hasta que el sólido dispersado ha sido fijado en el substrato.

A menudo pueden y ocurren inter-reacciones perjudiciales entre el sólido dispersado protegido por el agente tensioactivo y la resina que lleva a floculación o un espesamiento excesivo de la dispersión reduciendo de este modo la eficacia del sólido dispersado. Tales inter-reacciones son particularmente marcadas con las dispersiones altamente concentradas que contienen hasta 50% de sólidos dispersados que son requeridas cada día más para muchas aplicaciones tecnológicas modernas.

Para producir una dispersión defloculada concentrada que sea suficientemente flúida para manejar la cantidad de agente tensioactivo de peso molecular bajo empleado es a menudo en exceso de un 50% del peso del sólido.

Se ha hallado que es posible preparar dispersiones defloculadas flúidas con una alta concentración de sólido dispersado mediante trituración del sólido en un medio acuoso que contiene ambos un agente tensioactivo y una resina.

De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un sólido insoluble en agua que comprende someter una mezcla en agua del sólido, un agente tensioactivo soluble en agua tal como se
5 ha definido antes, y una resina soluble en agua tal como se ha definido antes, a una operación de molienda suficiente para reducir el tamaño de partícula medio al sólido por debajo de 20 micrones.

El procedimiento de la invención es tan eficaz que se
10 han obtenido dispersiones defloculadas fluidas que contienen menos de un décimo de la cantidad normalmente requerida de agente tensioactivo si la resina soluble en agua está también presente.

Otra ventaja de la dispersión preparada de acuerdo con la presente invención es que puede diluirse con cantidades adicionales de la resina soluble en agua sin efectos perjudiciales
15 en el grado de floculación o la viscosidad.

La resina usada en el procedimiento de la invención se emplea normalmente como estabilizador y/o ligante y no se considera que tenga actividad de superficie particularmente
20 fuerte. Por lo tanto es sorprendente que la dispersión producida de acuerdo con la invención sea fluida y bien defloculada.

El procedimiento de trituración puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado y son ejemplos de tales aparatos y pueden mencionarse molinos a gránulos, molinos a arena, molinos a bolar y molinos a grava. El procedimiento se continúa
25 de preferencia hasta que el tamaño de partícula del sólido dispersado esté por debajo de los 10 micrones.

Como ejemplos de los sólidos que se someten al procedimiento de la invención pueden mencionarse pigmentos orgánicos
30 tales como ftalocianians, antraquinonas o pigmentos azoicos,

lacas y tonalizadores, pigmentos inorgánicos tales como sales de plomo, dióxido de titanio y negro de carbón y colorantes insolubles en agua tales como colorantes dispersados en adición u otros sólidos adecuados para uso en el procedimiento de la invención son las sustancias farmacéuticas tales como antibióticos, agroquímicos tales como pesticidas y destructores de malezas, agentes para el tratamiento de materiales textiles, biocidas y fungicidas, especialmente aquellos que se aplican de manera convencional tal como dispersión acuosa, por ejemplo atrazina y griseofulvina.

Las dispersiones producidas en el procedimiento de la invención pueden contener de entre 0,1% y 10% en peso del agente tensioactivo y entre 0,1% y 10% de la resina basada en el peso del sólido pero de preferencia entre 1% y 7% de cada uno. La dispersión pueden contener entre 15% y 50% en peso de un sólido orgánico o entre 30% y 75% en peso de un sólido inorgánico dependiendo de la densidad del sólido pero de preferencia entre 20% en 40% y 40% y 65% respectivamente basado en el peso total de la dispersión.

El procedimiento de la invención puede usarse para la producción de dispersiones para uso en la preparación de tintas con base de agua y tinturas, formulaciones para baño de teñido, medicamentos y formulaciones para rocío de cultivos. El procedimiento es particularmente útil para la preparación de tintas acuosas basadas en colorantes dispersados, otros colorantes insolubles en agua y pigmentos para usos en muchas aplicaciones para impresión, por ejemplo para el caso de colorantes dispersados, e impresión por transferencia para uso en impresión en gotas en el que la fluidez asociada con alta firmeza de color es muy importante.

La invención se ilustra pero no se limita mediante los siguientes ejemplos en los cuales las partes se dan en peso.

Ejemplo 1

5 310 partes de pasta de pigmento rojo 3 IC que contiene
100 partes de color (sólido) y 210 partes de agua, 10 partes
de la sal de sodio de un condensado de ácido naftalen-beta-
sulfónico y formaldehído obtenible de la ICI bajo la marca
registrada "Matexil DA-AC" (agente tensioactivo) y 18 partes
de polivinilpirrolidona K30 obtenible de la GAF Corporation
10 (resina) se agitan conjuntamente en un recipiente de acero
inoxidable con 62 partes adicionales de agua. El agitador con-
sisten en un rodillo de acero inoxidable con tres discos cada
uno de 10 cm de diámetro y 8 mm de grosor. 1400 partes de per-
las de vidrio que tienen un diámetro de 0,6 a 0,7 mm se agregan
15 seguido por tres gotas de alcohol n-nonílico y se continúa la
agitación por un total de 90 min a 1880 r.p.m. después de lo
cual se separa la mezcla de las perlas de vidrio. La disper-
sión es fluida y defloculada y no contiene ninguna cantidad sig-
nificativa de partículas que tengan un tamaño por encima de los
20 3 micrones siendo la mayoría de las partículas del pigmento de
menos de 1 micrón.

Ejemplo 2

El procedimiento del ejemplo 1 se repite pero en lugar
de la pasta del pigmento rojo 3 IC se usan 206 partes de pasta
25 de pigmento amarillo 3 IC que contiene 100 partes de color y
106 partes de agua, con una reducción en la cantidad de polivi-
nilpirrolidona a 12 partes y se ajusta el agua a un volúmen to-
tal de molienda de 400 partes. La dispersión resultante es flú-
ida y defloculada siendo la mayoría de las partículas de menos de
30 1 micrón.

Ejemplo 3

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 pero en lugar del pigmento rojo 3 IC usan 335 partes de pasta de pigmento azul 15:3 IC que contiene 100 partes de color y 235 partes de agua con una reducción en la cantidad de polivinilpirrolidona a 7,5 partes y el ajuste de agua a un volumen total de molienda de 400 partes. La dispersión resultante es fluida y defloculada siendo la mayoría de partículas de menos de 1 micrón.

Cuando se omiten 7,5 partes de polivinilpirrolidona del ejemplo 3 la suspensión de pigmento se torna difícil de triturar e incluso la cantidad de agente tensioactivo aumenta hasta 50 partes. La dispersión producida es espumosa y viscosa y muy inferior a la dispersión del ejemplo 3 cuando se usa como tinta en un impresor por gota. El tiempo requerido para producir una dispersión de firmeza equivalente de tamaño de partícula se ve también considerablemente aumentado.

Ejemplo 4

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que en lugar de 18 partes de polivinilpirrolidona se usan 19 partes de polivinilalcohol (Gohsenol GL03 RTM obtenido de Nippon Gohsei). El volumen de la mezcla se ajusta a 400 partes con agua.

La dispersión resultante es una dispersión estable defloculada flúida de partículas de pigmento finas que es adecuada para su conversión a tinta.

Ejemplo 5

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que en lugar de 310 partes de pigmento rojo 3 IC se usan 145 partes de pasta de rojo dispersado 15 IC que contiene 100 partes de color y 145 partes de agua y con un aumento en la cantidad de

resina a 24 partes. El volumen de la mezcla se ajusta a 400 partes con agua. La dispersión resultante es fluida y defloculada siendo la mayoría de partículas de menos de 1 micrón.

Ejemplo 6

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 4 excepto que en lugar de 310 partes de pigmento rojo 3 IC se usan 120 partes de rojo dispersado 15 IC que contiene 100 partes de color y 20 partes de agua y con una reducción en la cantidad de resina a 7,5 partes. El volumen de la mezcla se ajusta a 400 partes con agua.

10 La composición resultante es una dispersión estable, defloculada flúida que contiene el colorante en estado finamente dividido y es adecuada para su conversión subsiguiente a tinta.

Ejemplo 7

15 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes de Matexil DA-AC (agente tensioactivo), 3,2 partes de PVP K90 (RTM) (resina), y 233,6 partes de agua se trituran conjuntamente usando el procedimiento del ejemplo 1. La dispersión resultante es defloculada y flúida siendo la mayoría de partículas de menos de 1 micrón.

20 Ejemplo 8

 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes de Matexil DA-AC (agente tensioactivo), 3,2 partes de PVP K15 (RTM) (resina), y 233,6 partes de agua se trituran conjuntamente usando el procedimiento del ejemplo 1. La dispersión resultante es defloculada y flúida siendo la mayoría de partículas de menos de 1 micrón.

Ejemplo 9

30 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes de Matexil DA-AC (agente tensioactivo), 3,2 partes de PVP K30 (RTM) (resina), y 233,6 partes de agua se trituran conjuntamente

usando el procedimiento del ejemplo 1. La dispersión resultante es defloculada y flúida siendo la mayoría de las partículas de menos de 1 micrón.

5 Trituraciones comparativas en ausencia de la resina aún con cantidades aumentadas de agente tensioactivo, producen dispersiones muy viscosas que son difíciles de manejar.

Ejemplo 10

10 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes de Matexil DA-AC (agente tensioactivo), 3,2 partes de alcohol polivinílico Gohsenol GL03 (RTM), (obtenido de Nippon Gohsei) (resina), 233,6 partes de agua se trituran conjuntamente usando el procedimiento del ejemplo 1. La dispersión resultante es defloculada y flúida siendo la mayoría de las partículas de menos de 1 micrón.

15 Ejemplo 11

Una mezcla de 50 partes (+)-7-cloro-4,6-dimetoxicumaran-3-ona-2-spiro-1'-2'(metoxi-6'-metoxiclohex-2'-en-4'-ona), griseofulvina (sólido), 1 parte de la sal de sodio de un condensado de ácido naftalen-beta-sulfónico y formaldehído obtenible de ICI bajo la marca registrada Matexil DA-AC (agente tensioactivo) 20 una parte de polivinilpirrolidona K30 (resina), 48 partes de agua, es triturada a bolas durante 16 horas para dar una dispersión flúida defloculada siendo la mayoría de las partículas de entre 1 y 3 micrones.

25 Las trituraciones comparativas en ausencia de la resina, aún con cantidades en aumento de agente tensioactivo, producen dispersiones muy viscosas que son difíciles de manejar y que tienen gran tamaño de partículas.

Ejemplo 12

30 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes

de bromuro de cetil trimetilamonio (agente tensioactivo), 3,2 partes de polivinilpirrolidona K30 (RTM) (resina), 232,5 partes de agua seguido por 3 gotas de alcohol n-nonílico se trituran a perlas durante 30 min. La dispersión flúida defloculada tiene la mayoría de las partículas de menos de 3 micrones.

Ejemplo 13

Una mezcla de 160 partes de dióxido de titanio (British Titan Products R-11) (sólido), 3,2 partes de la sal de sodio de un condensado de ácido naftalen beta-sulfónico y formaldehído (Matexil DA-AC) (agente tensioactivo), 3,2 partes de polivinilpirrolidona K30 (resina) y 234 partes de agua se muelen a perlas durante 15 min.

La dispersión resultante es flúida y tiene una aumentada estabilidad en comparación con la trituración convencional con agente tensioactivo aumentado sin resina.

Ejemplo 14

Una mezcla de 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes de dodecibencen sulfonato de sodio (agente tensioactivo), 3,2 partes de polivinilpirrolidona K30, (resina), 233,6 partes de agua y 3 gotas de alcohol n-nonílico se muelen a perlas durante 30 min. La dispersión es defloculada y flúida.

Ejemplo 15

Una mezcla de 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes de estearato de sodio (agente tensioactivo), 3,2 partes de polivinilpirrolidona K30 (resina), 233,6 partes de agua y 3 gotas de alcohol n-nonílico se trituran a perlas durante 30 min. La dispersión tiene la mayoría de las partículas de menos de 3 micrones, es flúida y defloculada.

Ejemplo 16

Una mezcla de 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido)

lido), 3,2 partes de estearato de sodio (agente tensioactivo), 3,2 partes de alcohol polivinílico GL03 (resina), 233,6 partes de agua y 3 gotas de alcohol n-nonílico se trituran a perlas durante 30 min. La dispersión tiene la mayoría de las partículas de menos de 3 micrones, y es flúida y defloculada.

5

Ejemplo 17

Una mezcla de 160 partes de rojo dispersado 60 (sólido) 6,4 partes de un producto de condensación anhídrido de un alcohol alifático de cadena larga y óxido de etileno (asequible en ICI bajo la marca Cirrasol ALN-WF) (agente tensioactivo), 3,2 partes de polivinilpirrolidona K30 (resina), 230,4 partes de agua y 3 gotas de alcohol n-nonílico se trituran a perlas durante 30 min. La dispersión tiene la mayoría de las partículas de un tamaño de menos de 3 micrones y es flúido y defloculada.

10

15

Ejemplo 18

Una mezcla de 75 partes de 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-sim-triazina (sólido), 1,5 partes de la sal de sodio del condensado de ácido naftalen beta-sulfónico y formaldehído (agente tensioactivo), 1,5 partes de polivinilpirrolidona K30 (resina), 72 partes de agua y 3 gotas de alcohol n-nonílico se trituran en perlas durante 15 min. La trituración es muy flúida siendo la mayoría de las partículas de menos de 3 micrones.

20

Ejemplo 19

Una mezcla de 35 partes de ditio-2,2'-bis(benzmetilamida) (sólido), 2 partes de la sal de sodio de un condensado de ácido naftalen beta-sulfónico y formaldehído obtenible ICI bajo la marca registrada Matexil DA-AC (agente tensioactivo), 2 partes de polivinilpirrolidona K30 (resina), y 61 partes de agua se muelen en bolas durante 15 min. Después de este tiempo la dispersión tiene la mayoría de las partículas de menos de 4 mi-

25

30

crones y es más flúida que dispersiones similares que contienen las mismas cantidades o cantidades substancialmente aumentadas de agente tensioactivo pero ninguna resina.

Ejemplo 20

5 Una mezcla de 160 partes de rojo dispersado 60 IC, 64 partes de Cirrasol ALN-WF (RTM) (agente tensioactivo), 0,8 partes de carboximetil celulosa de sodio (Cellofas B5 : RTM; asequible en ICI) (resina), 175,2 partes de agua y 3 gotas de alcohol n-nonílico se trituran durante 30 min. La mezcla re-
10 sultante es una dispersión defloculada y flúida.

Ejemplo 21

 Una mezcla de 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes de Matexil DA-AC (RTM) (agente tensioactivo),
15 3,2 partes de alcohol polivinílico que tiene un peso molecular de 94600 asequible bajo la marca Gohsenol GH17 (resina), 3 gotas de alcohol nonílico y 233,6 partes de agua se trituran en un molino de perlas durante 30 min. La dispersión resultante es defloculada con la mayoría de las partículas de colorante de
20 menos de 3 micrones.

Ejemplo 22

 Una mezcla de 160 partes de rojo dispersado 60 IC (sólido), 3,2 partes de Matexil DA-AC(RTM) (agente tensioactivo),
25 3,2 partes de alcohol polivinílico que tiene un peso molecular de 50.000 asequible bajo la marca Gohsenol GL08, 3 gotas de alcohol nonílico y 233,6 partes de agua se trituran en un molino de perlas durante 30 min. La dispersión resultante es flúida y defloculada siendo la mayoría de los colorantes de menos de
30 3 micrones.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar una dispersión acuosa de un sólido insoluble en agua, caracterizado porque comprende las etapas de mezclar, en agua, el sólido, un agente tensioactivo, soluble en agua, anfipático, de bajo peso molecular, elegido entre un jabón, un sulfonato de un hidrocarburo de cadena larga y sales de un condensado de hidrocarburo aromático/formaldehído ó fenol/formaldehído que contiene grupos ácidos sulfónico, y una resina soluble en agua formadora de película, de alto peso molecular, elegida entre alcohol polivinílico y poli-N-vinil-2-piridona; y someter la mezcla a una operación de molienda suficiente para reducir el tamaño medio de partícula del sólido por debajo de 20 micrones, en presencia de un auxiliar de molienda.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peso molecular del agente tensioactivo está por debajo de 5.000 y el peso molecular de la resina es superior a 10.000.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el peso molecular de la resina es superior a 20.000.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el peso molecular de la resina no es superior a 500.000.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el peso molecular de la resina no es superior a 400.000.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el peso molecular de la resina está en la gama de 20.000 a 100.000.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se usa de 0,1% a 10% en peso de agente tensioactivo y de 0,1% a 10% en peso de resina basada en el peso del sólido.

5 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el sólido es un material orgánico.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se usa de 15% a 50% en peso del sólido basado en el peso total de la dispersión.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el material orgánico es un colorante, un pigmento, un agente agroquímico, farmacéutico o para tratamiento textil.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el colorante es un colorante dispersado.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el agroquímico o el farmacéutico es uno que se aplica de manera convencional en forma de una dispersión acuosa.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el sólido es un material inorgánico.

25 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se usa del 30% al 65% en peso del sólido basado en el peso total de la dispersión.

15.- Procedimiento para preparar una dispersión acuosa de un sólido insoluble en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

15 ENE 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GOMEZ FLORES Y COMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

