



ESPAÑA

U. P. E. D. 1979

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y con el con-
tenido de la invención a saber:

(11) NUMERO	(10) A 1
(21) 472834	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
25 AGO. 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 27 38 511.1	26 de agosto de 1.977	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO9C	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CONCENTRADOS DE PIGMENTO.

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Heinz Peter Hemmerich., Jürgen Spille., Dietmar Kranz., Peter Rasche., Hans Jürgen Rosenkranz

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de concentrados de pigmento, adecuados para pigmentar medios acuosos, por ejemplo colorantes de estampado acuosos, colorantes para papeles pintados, colorantes para pinturas en dispersión y pastas de estampado para el estampado de pigmentos sobre textiles.

Para el pigmentado de medios de aplicación acuosos han encontrado una gran aplicación ante todo preparados de pigmentos fluidos hasta pastosos sobre todo en tensioactivos no-ionógenos. No obstante es un inconveniente el hecho de que un contenido elevado en tensioactivo, que permanecen en el medio, pueden conducir a incompatibilidades con otros componentes del medio y por tanto a floculaciones, disminuciones en la penetración de color, decantaciones y sedimentaciones.

En el comercio son usuales además preparaciones de pigmento en forma pulverulenta con un contenido de hasta aproximadamente 60 % de un tensioactivo anionactivo sólido. Este elevado contenido en tensioactivos anionactivos conduce en la práctica no obstante a diversos problemas tales como el hinchamiento de la película en presencia de humedad, insuficiente estabilidad al lavado e insuficiente resistencia a la interperie.

Además es conocido preparar preparados de pigmentos secos, dispersables en agua por homogeneización de mezclas acuosas a base de pigmento tensioactivos no-ionógenos, polimerizados no-ionógenos y en caso dado coloides no-ionógenos seguido de eliminación del agua por evaporación y subsiguiente molienda a bajas temperaturas o preferentemente por secado por pulverización (DT-OS 2 608 993).

También es conocido preparar preparados de pigmentos por mezclado de una dispersión acuosa del pigmento con al menos

un tensioactivo no-ionógeno, seguido de adición de un ácido carboxílico polímero, preferentemente ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico y disminución del valor del pH a 4 ó inferior, con lo que precipita un complejo insoluble de tensioactivo no-ionógeno y ácido carboxílico polímero sobre el pigmento y a continuación se separa el preparado de pigmento (DT-OS 2 547 539).

Además se han dado a conocer preparados de colorantes que son particularmente adecuados para el pigmentado de medios acuosos y que contienen junto a 20 a 90 % de pigmento, un copolímero de estireno-anhídrido maléico, que se obtienen por molido conjunto en seco de los componentes o por molido en presencia de disolventes, insolubles en agua o mejor aún solubles en agua, orgánicos con molinos de bolas, de rodillos o de perlas, preferentemente no obstante por amasado del pigmento con el copolímero, preferentemente en presencia de un cuerpo auxiliar de molturación tal como sal de cocina. En este caso cuando el copolimerizado muestra grupos carboxilo libres, los preparados de pigmento muestran una dispersibilidad notablemente mala en medios acuosos y conducen a dispersiones inestables (DT-OS 2 027 537).

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se pueden preparar preparados de pigmentos con buena dispersibilidad en medios acuosos por coagulación del polimerizado presente en una mezcla íntima, libre de tensioactivos no-ionógenos, de una suspensión de pigmento acuosa y un latex acuoso de un polimerizado que contiene grupos carboxilo o de un policondensado o bien una disolución acuosa de un polimerizado que contiene grupos carboxilo o de policondensados por adición de un electrolito bajo agitación intensa y a continuación se separa en forma

conocida el coagulado que contiene el pigmento.

El procedimiento según la invención evita etapas de procedimiento costosas tal como la secado por pulverización de mezclas de pigmento acuosas, el molido en presencia de disolventes orgánicos o el amasado a temperaturas elevadas y suministra preparados de pigmento que están libres de tensioactivos anión-activos.

Los coagulados húmedos obtenidos por el procedimiento según la invención se emplean como tales o tras secado y molido en caso dado como concentrados de pigmentos pulverulentos. En este caso puede ser conveniente agregar hasta 15 % en peso, preferentemente entre 2 y 10 % en peso de tensioactivos no-ionógenos.

Pigmentos adecuados son pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxido de cromo y de hierro, pigmentos de cadmio a base de sulfuro y sulfito/seleniuro, pigmentos de fases mezcladas de tipo rutilo o espinela y pigmento de negro de carbono así como pigmentos orgánicos de todos los tipos de pigmentos conocidos, por ejemplo pigmentos de ftalocianina de cobre, pigmentos de quinacridona, pigmentos de amarillo de diarilo, pigmentos de dioxazina, pigmentos de etanotropona, pigmentos de tio-índigo, pigmentos de ácido naftalintetracarboxílico, pigmentos de ácido perilentetracarboxílico y azopigmentos de la serie mono- y diazo, en particular aquellos con arilamidas del ácido acetoacético, beta-oxinaftoarilamidas o ácido beta-hidroxi-naftoico lacado como componente de copulación.

Polimerizados que contienen grupos carboxilo adecuados así como policondensados adecuados son polimerizados solubles en medios acuosos alcalinos, en caso dado mediante el auxilio de disolventes orgánicos, insolubles en medios ácidos acuo

5 sos o en medios que contienen cationes polivalentes, acuosos, que pueden prepararse por polimerización vinílica o por poli-condensación y que contienen en la molécula grupos carboxilo o bien grupos carboxilato.

5 En el caso de los polimerizados según la invención, obtenibles por vinilpolimerización, los grupos carboxilo son introducidos por incorporación de monómeros vinílicos adecuados, por ejemplo por incorporación de ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, áci-
10 do crotónico o por incorporación de ácidos policarboxílicos insaturados, tales como ácido maléico, ácido fumérico, ácido itacónico o bien de los correspondientes anhídridos y semiésteres. Son preferidos el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el an-
hídrido maléico. Polimerizados preferentes son copolimeriza-
15 dos con otros monómeros vinílicos, que no portan ningún grupo carboxilo. Ejemplos que pueden citarse son dienos tal como butadieno-1,3 y 2-metilbutadieno-1,3, estireno, alfa-metil-estireno, acrilatos y metacrilatos tal como metil-, etil- y butil-
-acrilato, así como -metacrilato, acrilamida, metacrilamida,
20 acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de vinilo tal como acetato de vinilo y propionato de vinilo y éteres de vinilo tal como metil-, etil- e isobutil-viniléter.

 Tales copolimerizados se obtienen por copolimerización vinílica usual, es decir en una etapa. También son posi-
25 bles procedimientos de obtención de varias etapas, por ejemplo polimerización de butadieno a un polibutadieno de bajo peso molecular con adición subsecuente de anhídrido maléico. Polimerizados preferentes en el sentido de la invención son terpolimerizados a partir de ácido acrílico o de ácido metacrílico,
30 acrilonitrilo o estireno y butadieno o al menos de un acrilato

o bien un metacrilato así como copolimerizados a partir de estireno y anhídrido maléico, en los que la mayor parte de los grupos anhídrido pueden hacerse reaccionar también con monoalcoholes para dar los semi-ésteres.

5 Los terpolimerizados son preferidos a los copolimerizados.

Policondensados que contienen grupos carboxilo según la invención son resinas alquídicas diluibles en agua, cuyos grupos carboxilo proceden de un ácido policarboxílico condensado tal como anhídrido ftálico y anhídrido hidroftálico y que están neutralizados con aminas tal como trietilamina. Para la preparación de disoluciones acuosas pueden emplearse conjuntamente disolventes tal como etilenglicol y butanol.

15 Los polimerizados adecuados según la invención pueden prepararse según métodos diferentes y se obtienen por ejemplo por polimerización en emulsión, en forma usual con empleo de reguladores del peso molecular, como latex o por polimerización en solución como disoluciones acuosas alcalinas. También pueden obtenerse disoluciones de los polimerizados por disolución del latex correspondiente en medios acuosos-alcalinos. Los policondensados que contienen grupos carboxilo se obtienen de forma usual por condensación en fusión o condensación azeotrópica.

25 El contenido en materia sólida de los latex empleados y disoluciones de polímeros puede variar entre amplios límites. En general varía en el caso de los latex entre 10 y 70% en peso, en el caso de las disoluciones de polímeros entre 1 y 50 % en peso. El tamaño de partícula de los latex es por regla general heterogeneo y está comprendido aproximadamente entre
30 0,1 y 0,35 μ m. También pueden emplearse dispersiones con tama-

ño de partícula inferior a $0,1\mu\text{m}$. Los latex obtenidos por procedimientos discontinuos o continuos se preparan bien libres de emulgente o bien bajo aplicación de emulgentes iónidos, especialmente anión-activos. El peso molecular medio de los polímeros adecuados yace en general en la zona comprendida entre 1000 y varios millones. El margen de aproximadamente 1500 hasta 500.000 es preferente. Particularmente preferente es el margen comprendido entre 3000 y 50.000 aproximadamente.

Los polimerizados que contienen grupos carboxilo así como los policondensados muestran un índice de acidez de aproximadamente 40 hasta 500, preferentemente comprendido entre 100 y 300.

El mezclado intensivo en el procedimiento de obtención según la invención se produce por medio de instrumentos de mezclado usuales o preferentemente con agregados de mezclado de acción intensa, por ejemplo con mezcladores según el principio de retor-estator (por ejemplo Ultra-Turrax), mezcladores rápidos tal como disolvedores y dispersadores, molinos de arena o de perlas.

En la preparación de las suspensiones de pigmento acuosas se puede partir de pigmentos pulverulentos secos; no obstante es ventajoso en general, emplear pastas de pigmento que contienen agua o tortas de prensado de pigmento. La concentración de pigmento adecuada de estas suspensiones acuosas puede variar entre límites muy amplios. Como concentraciones adecuadas en la práctica se han mostrado concentraciones comprendidas entre 5 y 35 % en peso de pigmento. En el caso en que se empleen disolvedores es conveniente elegir al comienzo concentraciones de pigmento elevadas de hasta 60 % en peso para la obtención de consistencia pastosa, y conseguir un efecto de mez

clado mejor. En la preparación de suspensiones de pigmento acuosas también es posible, con referencia al pigmento, agregar de 0,1 a 5 % en peso de un humectante, preferentemente un emulgente anión-activo, que no obstante es eliminado por lavado en la realización del procedimiento según la invención y no se encuentra en el preparado de pigmento final. En el mezclado de una suspensión de pigmento acuosa y una dispersión de polímero acuosa o bien una disolución de polímero, la secuencia no es crítica, no obstante se ha mostrado como ventajoso introducir en primer lugar las suspensiones de pigmento y dejar correr la solución de latex o bien de polímero.

Como electrolito para la coagulación entran en consideración sales inorgánicas y ácidos inorgánicos. Como sales inorgánicas se emplean preferentemente sales con cationes polivalentes, tal como cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de bario, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, cloruro ferroso, cloruro de cobalto, cloruro de níquel, cloruro de cobre o cloruro de zinc. Particularmente preferentes son el sulfato de magnesio, el cloruro de calcio y el sulfato de aluminio. Como ácidos inorgánicos son preferentes ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico. La coagulación por adición de electrolito puede efectuarse en frío o también a temperatura elevada. Como particularmente adecuado se ha mostrado el margen comprendido entre 20 y 80°C aproximadamente. También puede emplearse una disolución acuosa de la sal inorgánica o la sal sólida.

Con relación a la suma total del peso del pigmento empleado y del producto sólido polímero es en general preciso de 0,5 a 10 % en peso de sal inorgánica. En el caso de que se emplee únicamente o adicionalmente ácido para la coagulación,

se ha mostrado como conveniente regular un valor del pH comprendido entre 6 y 1.

La parte de material sólido de los preparados de pigmento según la invención consiste respectivamente de 60 a 95 % en peso de pigmento aproximadamente y de 40 a 5 % en peso aproximadamente de polímero.

Tensioactivos no-ionógenos adecuados, que pueden contener los concentrados de pigmento en forma pulverulenta según la invención, son por ejemplo fenoles alcoxilados o naftoles alcoxilados tal como etoxilato de laurilalcohol, ácidos grasos alcoxilados tal como etoxilato de ácido esteárico, amidas de ácidos grasos alcoxiladas tal como etoxilato de oleilamida, alquilaminas alcoxiladas tal como etoxilato de laurilamina, alquilsulfonamidas-C₁₂-C₁₈ etoxiladas, copolímeros bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno.

Según la invención también es posible, para la obtención de suspensiones de pigmento acuosas emplear más de un pigmento o bien mezclar más de una dispersión de polímero o bien disolución de polímero con el mismo. El secado del producto puede efectuarse entre 10 y 300°C, preferentemente entre 50 y 200°C. También es posible secar por pulverización el coagulado acuoso, en caso dado sin separación previa.

Los preparados de pigmento según la invención muestran frente a los pigmentos pulverulentos correspondientes de los productos de partida una dispersibilidad mejorada en medios acuosos alcalinos. Los medios alcalinos pueden ser en este caso únicamente acuosos o contener adicionalmente disolventes orgánicos miscibles con agua tal como etanol, etilenglicol, dietilenglicol. Los preparados de pigmento según la invención son adecuados ventajosamente para el pigmentado de lacas acuosas o

diluybles con agua, medios de pintura y de recubrimiento, por ejemplo pinturas en emulsión, para el pigmentado de colorantes de estampación acuosos, por ejemplo colorantes de estampado flexográfico, de colorantes de papeles pintados, además de pastas de estampación para el estampado con pigmento de textiles. Se caracterizan además porque en sus propiedades técnicas de aplicación se parecen a los preparados de pigmento en forma pulverulenta, por el contrario en sus propiedades colorantes se parecen a los pigmentos puros, sin dilución. Por otra parte los preparados de pigmento de la invención, en el caso de que se trate de preparados secos, menos pulverulentos y más fluidos.

Para el pigmentado se agregan a los productos obtenidos según la invención, solos o en mezcla, los colorantes de estampado, pinturas en dispersión etc., en las cantidades respectivas usuales. También es posible combinar varios de los preparados de pigmento obtenidos según la invención o combinar uno o más preparados de pigmento obtenidos según la invención con al menos un pigmento pulverulento existente en la actualidad o pigmento orgánico o inorgánico existente como preparado de pigmento.

EJEMPLO 1

Preparación de un latex de polímero

En un reactor de vidrio provisto de agitador y refrigerante de reflujo se introducen 100 g de agua desionizada, 0,4 g de emulgente (alquilsulfonato sódico, C₁₂-C₁₈), 0,3 g de peroxidisulfato potásico y 10 g de una mezcla de monómeros compuesta por 4,3 g de acrilato de butilo, 1,7 g de acrilonitrilo y 4,0 g de ácido metacrílico. La mezcla se calienta a 75°C. 15 minutos después de que se ha alcanzado dicha temperatura, se dejan penetrar en el transcurso de 3 horas simultáneamente 90 g

de mezcla de monómeros compuesta por 43 % en peso de acrilato de butilo, 17 % en peso de acrilonitrilo y 40 % en peso de ácido metacrílico y 190 g de agua desionizada, en la que se han disuelto 0,2 g del emulgente y otros 0,3 g de peroxidisulfato de potasio. A continuación se agitó 5 horas más a 75°C. Finalmente se eliminaron los monómeros residuales por desgasificación en vacío entre 40 y 50°C.

Se preparó a partir de 90 g de beta-ftalocianina de cobre (C.I. Pigment Blue 15, Nr. 74160) y 360 g de agua, por medio de un Ultra-Turrax, una suspensión de pigmento acuosa al 20 %. A continuación se dejan penetrar al tiempo que el agregado de mezclado continúa funcionando, 40 g del latex al 25 % anteriormente descrito. Sin parar el Ultra-Turrax, se agregan 30 g de una disolución de sulfato de aluminio al 10 %. El coagulado se filtró por succión, se lavó cuidadosamente con agua caliente y se secó en vacío a aproximadamente 50°C. Se obtuvieron aproximadamente 100 g de un producto que estaba constituido en un 90 % en peso de ftalocianina de cobre y en un 10 % en peso del terpolímero.

EJEMPLO 2

a) Se produce como se ha descrito en el ejemplo 1, no obstante bajo empleo de 80 g de pigmento y 80 g de latex, con lo que se obtuvo un producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g de nonilfenilpoliglicoléter en un molino de impacto. Se obtuvo un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento y aproximadamente 19 % en peso de terpolímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 3

5 a) Se preparó a partir de 80 g de beta-ftalocianina de cobre y 360 g de agua, por medio de un Ultra-Turrax, una suspensión de pigmento acuosa. A continuación se agregan, bajo funcionamiento del agregado de mezclado, 80 g de latex del ejemplo 1. Sin parar el Ultra-Turrax, se agregan 30 g de una disolución acuosa de sulfato de aluminio y se lleva a pH 1 con ácido sulfúrico al 10 %. El coagulado se filtró por succión, se lavó cuidadosamente con agua caliente y se secó en vacío a 10 50°C. Se obtuvieron aproximadamente 100 g de un producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

15 b) Se molieron 30 g de este concentrado de pigmento junto con 1,5 g de tensioactivo del ejemplo 2b). Se obtuvo un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de terpolímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

20 c) Se molieron otros 30 g del concentrado procedente de a) con 3 g del mismo tensioactivo a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 73 % en peso de pigmento, aproximadamente 18 % en peso de terpolímero y aproximadamente 9 % en peso de tensioactivo.

25 d) Se molieron otros 30 g del concentrado procedente de a) con 1,5 g de 3-bencil-4-hidroxibifenil-poliglicoléter a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de terpolímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 4

30 a) Se preparó a partir de 80 g de beta-ftalocianina de cobre y 360 g de agua, por medio de un Ultra-Turrax una sus-

pensión de pigmento acuosa. A continuación se agregaron bajo agitación del agregado de mezclado 80 g del latex del ejemplo 1. Sin parar el Ultra-Turrax, se reguló el valor del pH a 1 con ácido sulfúrico al 10 %. El coagulado se filtró por succión, se lavó cuidadosamente con agua caliente y se secó en vacío a 50°C. Se obtuvieron 100 g de un producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b). Se obtuvo nuevamente un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de terpolímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 5

a) Se procede como se ha descrito en el ejemplo 3a), no obstante bajo empleo de 70 g de beta-ftalocianina de cobre y 120 g del latex del ejemplo 1, con lo que se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 70 % en peso de pigmento y 30 % en peso de terpolímero.

b) Se molieron 50 g de este pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b). Se obtuvo un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 66,5 % en peso de pigmento, aproximadamente 28,5 % en peso de terpolímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 6

El latex de terpolímero al 25 % del ejemplo 1 se diluyó con agua hasta un contenido en materia sólida de aproximadamente 5 %. A continuación se llevó a pH 8 por medio de agitación con lejía de sosa al 10 %, con lo que se obtuvo una di-

solución clara al 5 % del terpolímero en agua.

5 a) Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3a), sin embargo se substituyeron 80 g de latex por 400 g de la disolución de polímero anteriormente descrita. Se obtuvieron como en el ejemplo 3a) aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

10 b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de terpolímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 7

15 a) Se procede como se ha descrito en el ejemplo 4a), no obstante se emplearon en lugar del latex, 400 g de la solución de polímero al 5 % del ejemplo 6). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

20 b) Se molieron 50 g de este concentrado junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de terpolímero y 5% en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 8

25 a) Se procede como en el ejemplo 3a), sin embargo se empleó como agregado de mezclado un agitador de palas. Se obtuvieron 100 g de producto homogéneo compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

30 b) Se procede como en el ejemplo 4a), no obstante se empleó un agitador de hélice como agregado mezclador. La sus-

pensión de coagulado acuosa se molió a continuación en un molino de perlas de laboratorio. A continuación se filtró por succión el coagulado, se lavó y se secó. Se obtuvieron aproximadamente 96 g de producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

EJEMPLO 9

Se mezclaron 80 g de beta-ftalocianina de cobre y 80 g de agua en el transcurso de 10 minutos en un disolvedor de laboratorio a una pasta al 50 % y a continuación se diluyó con 160 g de agua a una suspensión de pigmento al 25 %. A continuación se agregaron 80 g del latex del ejemplo 1, y después 30 g de una disolución de sulfato de aluminio al 10 % y se llevó el valor del pH a 1 con ácido sulfúrico al 10 %. Después de esto se paró el disolvedor, se aisló el coagulado, se lavó y se secó. Se obtuvieron 98 g de producto compuesto por 80 % en peso de pigmento y 20 % en peso de terpolímero.

EJEMPLO 10

Se preparó a partir de 80 g de beta-ftalocianina de cobre y 450 g de agua, por medio de un molino de perlas de laboratorio, en algunos minutos, una suspensión de pigmento acuosa aproximadamente al 15 %. La suspensión se llevó a un recipiente abierto, que estaba provisto con un agitador de palas. Bajo agitación se agregaron 80 g del latex del ejemplo 1 y a continuación 30 g de una disolución de sulfato de aluminio al 10 %, a continuación ácido sulfúrico al 10 % hasta pH 1. Tras detención de la agitación se aisló el coagulado, se lavó y se secó. Se obtuvieron aproximadamente 97 g de un producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso del terpolímero.

EJEMPLO 11

Se preparó un latex de terpolímero al 25 % a partir de 43 g de acrilato de butilo, 37 g de acrilonitrilo y 20 g de ácido metacrílico según el procedimiento indicado en el ejemplo 1).

a) Para la preparación de un concentrado de pigmento con este latex se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3a).

Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de terpolímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 12

Se preparó a partir de 43 g de acrilato de butilo, 17 g de estireno y 40 g de ácido metacrílico, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1), un latex de terpolímero al 25 %.

Para la preparación de un concentrado de pigmento con este latex se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3a). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de un producto compuesto por aproximadamente 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

EJEMPLO 13

a) Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 4a), no obstante se empleó en lugar del latex, 200 g de una disolución acuosa al 10 % de un aducto de anhídrido maléico y polibu

tadienol (peso molecular aproximado 1500). El aducto tenía un índice de acidez de aproximadamente 100. La disolución acuosa de la resina neutralizada con trietilamina contenía como codisolvente butanol. Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de polímero.

b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de polímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 14

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 4a), no obstante se emplearon 70 g de beta-ftalocianina de cobre y 300 g de la disolución acuosa de polímero al 10 % del ejemplo 13). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 70 % en peso de pigmento y 30 % en peso de polímero.

EJEMPLO 15

a) Se procede como en el ejemplo 4a) se ha descrito, no obstante se emplearon en lugar del latex 200 g de una solución acuosa al 10 % de una resina alquídica modificada por isocianato a base de ácidos grasos vegetales con un índice de acidez de aproximadamente 45. La disolución acuosa de la resina alquídica neutralizada con trietilamina contenía como codisolvente etilenglicol. Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de resina alquídica.

b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente

76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de resina alquídica y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 16

5 Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 4a), no obstante se emplearon 70 g de beta-ftalocianina de cobre y 300 g de disolución acuosa de resina alquídica al 10 % del ejemplo 14). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 70 % en peso de pigmento y 30 % en peso de resina alquídica.

10 EJEMPLO 17

Preparación de un latex de terpolímero aproximadamente al 37 % (terpolímero compuesto por 43 % de butadieno, 17 % de acrilonitrilo y 40 % de ácido acrílico).

15 Se introdujeron en un autoclave 159 g de agua desionizada, 2,5 g de alquilsulfonato de sodio (C₁₂-C₁₈) y 1 g de terdodecilmercaptan. Esta fase acuosa se lavó con nitrógeno y a continuación se agregó una mezcla de monómeros compuesta por 43 % de butadieno, 17 % de acrilonitrilo y 40 % de ácido acrílico. Bajo agitación intensa se calentó a 50°C, se agregó una
20 disolución de 0,3 g de peroxidisulfato de potasio en 7 g de agua así como una disolución de 0,3 g de piro sulfito sódico en 4 g de agua. Se deja bajo agitación aproximadamente 6 horas a 50°C y se desgasifica el latex en vacío.

25 El mismo latex puede prepararse de forma análoga a la del ejemplo 1 por el procedimiento continuo.

a) Para la obtención de un preparado de pigmento con este latex se procedió de la forma descrita en el ejemplo 4a) empleándose 80 g de beta-ftalocianina de cobre y 54 g de latex. Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por
30 80 % de pigmento y 20 % de terpolímero.

b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % de pigmento, 19 % de terpolímero y 5 % de tensioactivo.

5 Todos los porcentajes son en peso.

EJEMPLO 18

10 a) Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 1), no obstante se emplearon 95 g de beta-ftalocianina de cobre y 25 g de una disolución acuosa al 20 % de un copolímero 1:1 de estireno y anhídrido maléico, neutralizado con amoníaco y parcialmente esterificado (peso molecular medio 2500, índice de acidez 175).

 Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 95 % en peso de pigmento y 5 % en peso de polímero.

15 b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo de ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 90 % en peso de pigmento, aproximadamente 5 % en peso de polímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

20 EJEMPLO 19

 Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 1), no obstante se emplearon 80 g de beta-ftalocianina de cobre y 100 g de una disolución acuosa al 20 % de polímero del ejemplo 18). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 25 80 % en peso de pigmento y 20 % en peso de polímero.

EJEMPLO 20

30 a) Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3a), no obstante se emplearon en lugar del latex, 100 g de disolución acuosa al 20 % de polímero del ejemplo 18). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en pe

so de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de polímero.

b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de polímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 21

Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 4a), no obstante se emplearon, en lugar del latex, 100 g de la disolución acuosa de polímero al 20 % del ejemplo 18). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de polímero.

EJEMPLO 22

Se preparó el latex de terpolímero al 25 % descrito en el ejemplo 1) con la modificación de que se agregó 0,5 % de terc.-dodecilmercaptan a la mezcla de monómeros.

a) Para la preparación de un concentrado de pigmento con este latex se procedió como se ha descrito en el ejemplo 4a). Se obtuvieron 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de ftalocianina de cobre y 20 % en peso de terpolímero.

b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de terpolímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 23

Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3a), no obstante se emplearon 178 g de una torta prensada de beta-ftalocianina de cobre con contenido de agua al 45 %. Se obtuvieron aproximadamente 100 g de un producto compuesto por 80 %

en peso de pigmento y 20 % en peso de terpolímero.

EJEMPLO 24

5 a) Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3a), no obstante se emplearon 80 g de pigmento de quinacridona (C.I. Pigment Red 122). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de quinacridona y 20 % en peso de terpolímero.

10 b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de polímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 25

15 a) Se procedió como en el ejemplo 3a), no obstante se emplearon 80 g de un pigmento de arilamida (C.I, Pigment Yellow 116). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de pigmento y 20 % en peso de terpolímero.

20 b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de polímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

EJEMPLO 26

25 a) Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3a), no obstante se emplearon 80 g de un amarillo de óxido de hierro en forma de agujas (tamaño de partícula predominante 0,1 x 0,7 μ m). Se obtuvieron aproximadamente 100 g de producto compuesto por 80 % en peso de amarillo de óxido de hierro y 20 % en peso de terpolímero.

30 b) Se molieron 50 g de este concentrado de pigmento

junto con 2,5 g del tensioactivo del ejemplo 2b) a un concentrado de pigmento pulverulento compuesto por aproximadamente 76 % en peso de pigmento, aproximadamente 19 % en peso de polímero y aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo.

5 EJEMPLO 27

a) Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3a), no obstante se emplearon 80 g de ftalocianina de cobre perclorada (C.I. Pigment Green 7, Nr. 74 260). Tras filtración por succión y lavado se obtuvieron aproximadamente 167 g de una torta de prensado de coagulado, húmeda con agua, que contiene aproximadamente 60 % de coagulado (torta de prensado de concentrado de pigmento).

b) Se secaron 50 g de esta torta de prensado de coagulado de forma usual a 50°C en vacío. Se obtuvieron aproximadamente 30 g de un producto compuesto de 80 % en peso de pigmento y 20 % en peso de terpolímero.

15 EJEMPLO 28

Pintura en emulsión

Se agitaron 1,5 g del pigmento preparado según el ejemplo 25b) junto con 10 ml de una disolución acuosa al 5 % de 2-dimetilaminoetanol en 200 g de una pintura en emulsión plástica pigmentada de blanco normalmente obtenible en el comercio basada en PVAC. Incluso por agitación a mano se dispersa el pigmento y colorea el medio. Con un agitador rápido se agitó durante 3, 10 y 30 minutos, respectivamente una prueba tomada y aplicada sobre un soporte. Las tres pruebas mostraron la misma fuerza de color, medida según DIN 53 234, es decir tras 3 minutos de tiempo de agitación se ha logrado la fuerza de color final. Las pinturas estaban libres de moteado y no mostraban signos de floculación o de derrame. Una disper-

sión subsiguiente en una máquina de sacudida intensa basada en el método DIN 53 238 (proyecto) no suministró ninguna mejora en la fuerza de color.

EJEMPLO 29

5 Pintura en emulsión

Se agitaron 1,5 g del pigmento preparado según el ejemplo 21 junto con 10 ml de una disolución acuosa al 5 % de 2-dimetilaminoetanol en 200 g de una pintura de dispersión plástica pigmentada de blanco usual en el comercio a base de PVAC. Incluso por agitación a mano se dispersa el pigmento y colorea el medio. Con un agitador rápido se agitó durante 3, 10 y 30 minutos, respectivamente una prueba tomada se aplicó sobre un soporte. Las 3 pruebas mostraron la misma fuerza de color, medida según DIN 53 234, es decir tras 3 minutos de tiempo de agitación se alcanza la fuerza de color final. Las pinturas estaban libres de motas y no mostraban ningún signo de floculado o de derrame. Un dispersado ulterior en una máquina de sacudida intensa basada en el método DIN 53 238 (proyecto) no proporcionó ningún aumento en la fuerza de color.

20 EJEMPLO 30

Tinta de estampado flexográfica

Se agitaron 5,0 g del pigmento preparado según el ejemplo 4b) en 50 g de una tinta de estampado flexográfica a base de un copolímero de acrilato saponificable con aproximadamente 18 % de materia sólida. La tinta de estampado se prepara por disolución del copolímero en una mezcla de etanol, etilglicol, agua y 2-dimetilaminoetanol. El ligero exceso en amina normalmente existente es suficiente para dispersar el pigmento según el ejemplo 4b.

30 Antes de la adición del pigmento se diluyó la tinta

de estampado en proporciones de 1:1 con una mezcla de agua/etanol, para conseguir una consistencia de agitación adecuada. Tras 15 minutos de tiempo de agitación estaba prácticamente completamente desarrollada la fuerza de color. Por dispersión ulterior con una máquina de sacudida intensa basada en el método DIN 53 238 (proyecto) no pudo comprobarse ningún aumento de la fuerza de color notable. Tras ajustar a una consistencia de estampado con agua, se empleó la tinta para estampado. Pruebas de estampado sobre hojas y papeles mostraron estampados homogéneos, libres de motas y de color intenso.

EJEMPLO 31

Tinta de estampado flexográfica

Se agitaron 5,0 g del pigmento preparado según el ejemplo 22a en 50 g de una tinta de estampado flexográfica a base de un copolímero de acrilonitrilo saponificable con aproximadamente 18 % de materia sólida. La tinta de estampado se prepara por disolución del copolímero en una mezcla de etanol, etilglicol, agua y 2-dimetilaminoetanol. El ligero exceso de amina normalmente existente basta para la dispersión del pigmento según el ejemplo 22a.

Antes de la adición del pigmento se diluyó la tinta de estampado en proporción 1:1 con una mezcla agua/etanol, para lograr una consistencia de agitación adecuada. Tras 15 minutos de tiempo de agitación estaba prácticamente completamente desarrollada la fuerza de color. Por dispersión ulterior con una máquina de sacudida intensa basada en el método DIN 53 238 (proyecto) no se observó ningún aumento notable en la fuerza de color. Tras ajustar a una consistencia de estampado con agua se empleó la tinta para estampado. Pruebas de estampado sobre hojas y papeles mostraron estampados homogéneos, li

bres de motas y de color intenso.

EJEMPLO 32

Estampado de pigmento

5 Se mezclaron 15 g de un concentrado preparado según
el ejemplo 3b de un pigmento de beta-ftalocianina de cobre
(C.I. Pigment Blue 15, Nr 74 160), 150 g de una dispersión
acuosa de un copolímero a base de 69 % de acrilato de butilo,
20 % de acrilonitrilo, 5 % de N-metilolmetacrilamida y 6 % de
10 ácido acrílico, 1 g de sulfato amónico, 824 g de una emulsión
al 70 % de bencina pesada-en-agua y 10 g de trimetilolmelamin-
trimetiléter. Se obtiene una pasta con comportamiento de flui-
dez pseudoplástico, que se aplica por el procedimiento de es-
tampado por rodillo gravado en forma de dibujos sobre textiles
de algodón, viscosilla, tejido de poliamida y tejido de punto
15 de poliamida y produce en estos textiles un estampado azul bri-
llante, producto, que tras fijación en caliente a 140°C durante
8 minutos es estable al agua hirviendo, al lavado con frote y
al frotado. El tacto de los productos estampados no queda
prácticamente endurecido.

20 La emulsión al 70 % de bencina pesada-en-agua se pre-
para por emulsión de una mezcla de 292 g de agua y 8 g del pro-
ducto de reacción de 1 mol de alcohol cetílico y 15 mol de óxi-
do de etileno y 700 g de bencina pesada con un margen de ebulli-
ción comprendido entre 140 y 200°C por medio de un agitador rá-
25 pido con número de revoluciones elevado (3000-6000 revoluciones
/minuto).

EJEMPLO 33

Estampado de pigmento

30 Se dispersan 33,4 g del concentrado de pigmento pre-
parado según el ejemplo 27a) húmedo con agua aproximadamente al

60 %, en una mezcla de 86,6 g de agua, 5 g de o-benciloxidifenil-poliglicoléter y 5 g de trietanolamina en un agitador rápido con número de revoluciones elevado.

5 A la mezcla obtenida se agregan 120 g de una dispersión acuosa al 40 % de un copolímero a base de 62 % de acrilato de butilo, 30 % de estireno, 4 % de acrilamida y 4 % de N-metilol-metacrilamida, 10 g de hexametilol-melaminhexametiléter, 1 g de sulfato amónico y 759 g de una emulsión al 70 % de bencina pesada-en-agua según el ejemplo 1 en un agitador
10 rápido con número de revoluciones elevado.

La mezcla representa una pasta que produce por el procedimiento de estampado en película o en tamiz sobre algodón, viscosilla, textiles a base de poliamida y algodón-poliéster un estampado verde profundo, brillante. Este último, tras
15 la fijación a 140°C durante 8 a 10 minutos, es estable al lavado y al uso.

EJEMPLO 34

Estampado de pigmento

20 Se dispersan 20 g del concentrado de pigmento pulverulento, preparado según el ejemplo 27b, en una mezcla compuesta por 100 g de agua, 5 g de o-benciloxidifenil-poliglicoléter y 5 g de trietanolamina en un agitador rápido con elevado número de revoluciones.

25 A la mezcla obtenida se agregan 120 g de una dispersión acuosa al 40 % de un copolímero a base de 62 % de acrilato de butilo, 30 % de estireno, 4 % de acrilamida y 4 % de N-metilolmetacrilamida, 10 g de hexametilolmelaminhexametiléter, 1 g de sulfato amónico y 759 g de una emulsión al 70 % de bencina pesada-en-agua según el ejemplo 1 en un agitador rápido
30 con elevado número de revoluciones.

La mezcla representa una pasta que produce por el procedimiento de estampado en película o en tamiz sobre algodón, viscosilla, textiles a base de poliamida y algodón-poliéster un estampado verde profundo, brillante. Este último es estable al lavado y al uso tras fijación a 140°C durante 8 a 10 minutos.

EJEMPLO 35

Estampado de pigmento

Se dispersan 30 g del concentrado preparado según el ejemplo 2a de un pigmento de beta-ftalocianina de cobre (C.I. Pigment Blue 15, Nr. 74 160) en una mezcla de 100 g de agua, 10 g de un producto de reacción de 1 mol de alcohol oléico y 15 mol de óxido de etileno como emulgente, por medio de un agitador rápido con elevado número de revoluciones.

Se mezclan 50 g de la dispersión preparada, 150 g de una dispersión al 40 % de un producto de adición de 218,5 g de ácido adípico-hexanodiol-neopentilglicol-poliéster (índice de OH 63), 38 g de 1,6-hexandiisocianato y el producto de reacción de 3,76 g de etilenfiamina y 7,63 g de 1,3-propanosultona en 35 ml de lejía acuosa de potasa al 10 %, 10 g de o-benciloxidifenil-poliglicoléter, 10 g de trimetilolmelamintrimetiléter y 780 g de una emulsión al 70 % de bencina pesada-en-agua según el ejemplo 1 en un agitador rápido con elevado número de revoluciones. Se forma una pasta adecuada para estampado que produce por el procedimiento de estampado en película o en tamiz sobre algodón y viscosilla así como tejidos de poliéster-algodón un estampado azul brillante. Este último es estable al lavado y al uso tras fijación a 150°C durante 5 a 7 minutos.

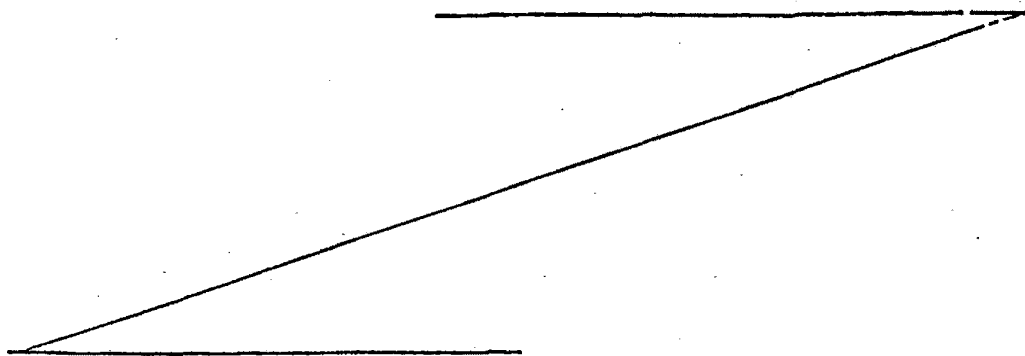
EJEMPLO 36

Estampado de pigmento

Se dispersan 25 g de un concentrado preparado según el ejemplo 3a de un pigmento de beta-ftalocianina de cobre (C.I. Pigment Blue 15, Nr 74 160), en una mezcla de 100 g de agua, 10 g de o-benciloxidifenil-poliglicoléter y 5 g de amoniac, por medio de un agitador rápido con elevado número de revoluciones. Resulta una dispersión estable, de la cual se mezclan 50 g con 120 g de una dispersión acuosa al 40 % de un copolímero a base de 55 % de acrilato de n-butilo, 23 % de acrilonitrilo, 17 % de cloruro de vinilo y 5 % de N-metilolmetacrilato, 10 g de hexametilmelaminhexametiléter, 14 g de una sal amónica de un ácido poliacrílico de peso molecular superior a 100.000 y 806 g de agua por medio de un agitador rápido con elevado número de revoluciones.

Resulta una pasta que produce por medio de una máquina de estampado de película giratoria sobre algodón, viscosilla, textiles a base de poliamida y algodón-poliéster un estampado azul profundo, brillante. Este último es estable al lavado y al uso tras fijación a 150°C durante 5 minutos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para la obtención de concentra-
dos de pigmento, preferentemente en forma pulverulenta, carac-
terizado porque se coagula el polimerizado de una mezcla ínti-
ma, libre de tensioactivos no-ionógenos, de una suspensión de
pigmento acuosa y un latex acuoso de un polímero que contiene
grupos carboxilo o policondensado que contiene grupos carboxi-
lo o bien una disolución acuosa de un polimerizado o policon-
densado que contiene grupos carboxilo por adición de un elec-
10 trolito bajo agitación intensa y a continuación el coagulado
que contiene el pigmento se separa en forma conocida y en ca-
so dado se seca.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el latex o las disoluciones acuosas de terpo-
límeros son a base de ácido acrílico o ácido metacrílico, acri-
lonitrilo o estireno y butadieno o un acrilato o bien metacri-
lato.

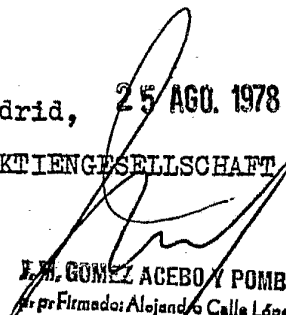
20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque las disoluciones acuosas de copolímeros son a
base de estireno y anhídridos de ácido maléico o bien semiés-
teres del ácido maléico.

4ª.- Procedimiento para la obtención de concentrados
de pigmento, tal y como queda sustancialmente descrito en la
presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 25 AGO. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT


F. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
por Firmado: Alejandro Calle López