



BOF
 f

PATENTE DE INVENCION
 ICI Case D 22132 - SPAIN.

382322

Memoria Descriptiva

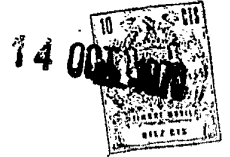
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE
 PARTICULAS SOLIDAS EN LIQUIDOS ORGANICOS.

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

=====

Esta invención se relaciona con dispersiones de
 partículas sólidas en líquidos orgánicos y, más par-
 ticularmente, con dispersiones de estabilidad mejorada,
 y con agentes dispersantes adecuados para emplearse en
 5. la producción de dichas dispersiones.



- Las dispersiones de sólidos, tales como pigmentos, en líquidos orgánicos, tienden a flocular. Esto puede ocurrir, por ejemplo, durante el almacenamiento, en el caso de dispersiones de pigmentos que se han de utilizar como pinturas, durante la evaporación del disolvente de un revestimiento conduciendo a la pérdida de resistencia tintórea, lustre, poder cubriente y homogeneidad. La floculación puede resultar también en la separación de la dispersión causando dificultades en el manejo de la dispersión.
5. 10.
- Se han descrito varios procedimientos para mejorar la resistencia de dispersiones de pigmentos a la floculación. Así, se ha propuesto mezclar el pigmento con una variedad de derivados básicos sustituidos del pigmento que mejoran la dispersabilidad del pigmento. Si bien el uso de tales derivados del pigmento proporciona normalmente una dispersión de tonalidad similar a la del pigmento sin modificar, los revestimientos superficiales obtenidos de la dispersión son frecuentemente insatisfactorios debido a la migración del pigmento coloreado causando el manchado de los materiales adyacentes. En adición, tales materiales no son adecuados para la dispersión de pigmentos u otros compuestos de color diferente al del derivado de pigmento o para la dispersión de compuestos incoloros. La presente invención evita estas dificultades mediante el empleo, como agentes dispersantes, de ciertos derivados de úrea que son generalmente incoloros y que pueden prepararse fácilmente a partir de materiales fácilmente disponibles.
15. 20. 25.
- De acuerdo con la invención, se proporciona una dispersión de un sólido en un disolvente orgánico y una poli-úrea esencialmente libre de grupos amino básicos que con-
- 30.

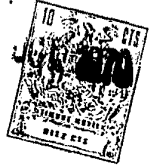


tienen por lo menos dos grupos úrea y como mínimo dos grupos cada uno de los cuales es un grupo alquilo, alquenilo o alcapolienilo conteniendo al menos 8 átomos de carbono, siendo soluble dicha poliúrea en el disolvente orgánico.

5. El sólido puede ser cualquier compuesto inorgánico u orgánico que sea sustancialmente insoluble en el disolvente orgánico a la temperatura indicada y que se encuentre en una forma finamente dividida. La invención es de particular valor cuando el sólido es un pigmento, tinte o agente de acabado de textiles, pero la invención no se limita a dichos sólidos.
- 10.

- Como ejemplos de pigmentos orgánicos, pueden mencionarse a los pigmentos azoicos, de tioíndigo, de antraquinona, de antantrona y de isodibenzantrona, pigmentos de tinte de tina, pigmentos de trifendioxazina, pigmentos de ftalocianina, por ejemplo, ftalocianina de cobre, sus derivados clorados en el núcleo y tetrafenil u octafenil-ftalocianina de cobre, otros pigmentos heterocíclicos, por ejemplo, quinacridona lineal, lacas de colorantes ácidos básicos y de mordiente y los diversos pigmentos de tipo orgánico que se enumeran en el volumen 2 de "Colour Index" 2ª edición, publicado conjuntamente en 1956 por la Society of Dyers and Colourists y la American Association of Textile Chemists and Colourists, bajo el título de "Pigments" y en
- 15.
- 20.
- 25.
- ulteriores enmiendas autorizadas del mismo.

- Como ejemplos de pigmentos inorgánicos, pueden mencionarse a los pigmentos de cromo incluyendo a los cromatos de plomo, zinc, bario y calcio y varias mezclas y modificaciones, tales como las comercialmente disponibles como pigmentos de tonalidades amarillo-verdosas a rojas
- 30.



- bajo los nombres de cromos amarillo-verdoso claro, limón, yema, naranja, escarlata y rojo. Los pigmentos de cromo modificados pueden contener, por ejemplo, radicales sulfato y/o metales adicionales, tales como aluminio, molibdeno y estaño. Otros ejemplos de pigmentos inorgánicos son el dióxido de titanio, óxido de zinc, azul Prusia y sus mezclas con amarillos cromo que son conocidos como Brunswick Greens o verdes cromo, sulfuro de cadmio y sulfoseleniuro, óxidos de hierro, bermellón y azul ultramar.
- 5.
10. Como ejemplos de colorantes, pueden mencionarse los colorantes insolubles en agua, tales como colorantes dispersos y colorantes solubles en agua, tales como colorantes básicos, ácidos y directos. Los colorantes pueden ser, por ejemplo, colorantes azoicos, tales como colorantes monoazoicos y diazoicos y derivados metalizados de los mismos, colorantes de antraquinona, nitro, de ftalocianina, de metina, de estirilo, de naftoperinona, de quinoftalona, de diarilmetano, de triarilmetano, de xantina, de azina, de oxazina y de tiazina.
- 15.
20. Si se desea, los colorantes pueden ser colorantes reactivos que contienen grupos capaces de formar enlaces covalentes con los materiales textiles.
- Como ejemplos de agentes de acabado de textiles, pueden mencionarse a los agentes ignífugos, tales como trióxido de antimonio, catalizadores ácidos para resinas de acabado de textiles, tales como cloruro de magnesio y fosfato monoamónico y especialmente los agentes abrillantadores fluorescentes.
- 25.
30. El disolvente orgánico puede ser cualquier disolvente orgánico, pero es preferible un hidrocarburo o derivado



- del mismo sustituido con halógeno. Como ejemplos de tales disolventes, pueden mencionarse a los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, tales como white spirit, ciclohexano e hidrocarburos sustituidos con halógeno, tales como clorobenceno, tricloroetileno, percloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, dicloruro de metileno, cloroformo, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluorometano, tetracloruro de carbono, tetracloroetano o dibromoetileno y mezclas de estos compuestos. Otros disolventes orgánicos pueden utilizarse no obstante, por ejemplo, ésteres, tales como acetato de butilo y aceites de linaza modificados con calor usados como medio de barniz litográfico y cetonas, tal como ciclohexanona. Pueden emplearse mezclas de dichos disolventes.
5. Los disolventes pueden contener otros materiales en solución, por ejemplo, las resinas alquídicas, de nitrocelulosa, acrílicas, de urea/formaldehído, de melamina/formaldehído y otras resinas usadas en medios de pintura o rosinatos de zinc/calcio usados en el medio fotograbado.
10. Por el término "grupos urea" se quiere dar a entender un grupo de fórmula $-NH-CO-NR-$, en el que R es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, tal como un grupo alquilo, alqueniilo o alcapolieniilo, o un grupo orgánico divalente, tal como fenileno, trimetileno, hexametileno, metileno, bisfenileno o tolieno enlazando al grupo urea a otra parte de la molécula de poliurea.
15. La poliurea contiene dos o más grupos urea cada uno de los cuales puede ser igual o diferente de cualquiera de los otros.
20. Como ejemplos de grupos alquilo, alqueniilo o alcapo-
- 25.
- 30.



lienilo que contienen por lo menos 8 átomos de carbono, pueden mencionarse a los grupos hexadecilo, dodecilo, oleilo, octadecilo, octadecenilo, miristoleilo, palmitoleilo y linoleilo.

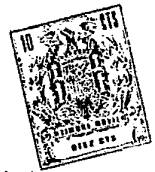
5. Es preferible que ninguno de estos grupos contenga más de 30 átomos de carbono, conteniendo preferiblemente estos grupos de 12 a 20 átomos de carbono. Las poliureas que contienen, como grupos grasos, grupos alquenilo o alcapolienilo son, en general, más efectivas como agentes dispersantes que las poliureas que contienen, como grupos grasos, grupos alquilo solamente. Estas poliureas insaturadas son nuevas composiciones de materia y representan una característica adicional de la invención.

10. La poliurea puede prepararse a partir de materiales iniciales adecuados por aplicación de reacciones conocidas, pero en muchos casos puede obtenerse fácilmente por la reacción de isocianatos, especialmente poliisocianatos, con mono- y/o poliaminas que contienen grupos alquilo, alquenilo o alcapolienilo. Muchas de dichas mono- y/o poliaminas se encuentran comercialmente disponibles. Sin embargo, tales productos comercialmente disponibles comprenden mezclas de aminas que difieren con respecto a la longitud de las cadenas alquilo, alquenilo o alcapolienilo y/o con respecto al grado de insaturación. Por consiguiente, las poliureas obtenidas a partir de tales aminas comprenden, en general, mezclas de dos o más poliureas diferentes. No obstante, dichas mezclas de poliureas son completamente adecuadas para la producción de las dispersiones de la invención. Las poliaminas especialmente adecuadas son las diaminas de fórmula $R_1-NH-R_2-NH-R_3$ en la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- 7 - 382822

- que R_1 es un grupo alquilo, alqueniilo o alcapolienilo con-
teniendo al menos 8 átomos de carbono, R_2 es un radical
orgánico divalente, particularmente etileno ó 1,3-propi-
leno y R_3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, al-
queniilo o alcapolienilo.
5. Las poliureas preferidas son obtenidas por el uso de
poliisocianatos que contienen más de dos grupos isociana-
to, especialmente poliisocianatos obtenidos por polimeri-
zación de diisocianatos, tales como 2,4- ó 2,6-tolileno-
diisocianato o mezclas de estos. Esta reacción preparati-
va se realiza normalmente en un disolvente orgánico y
cuando este disolvente es el disolvente a utilizar en la
dispersión, la solución de la poliurea así obtenida, si se
desea, puede utilizarse sin aislamiento de la poliurea.
10. Como ejemplos de poliureas, pueden mencionarse los
aductos de tolileno-diisocianato/octadecilamina, hexameti-
leno-diisocianato/dodecilamina y especialmente las poliureas
más complejas y aquellas que contienen grupos alqueniilo
o alcapolienilo, por ejemplo, tolileno-diisocianato/oleila-
mina, tolileno-diisocianato/ $R-NH-(CH_2)_3-NH_2$ en donde R es
un grupo graso derivado de sebo, tolileno-diisocianato/ $R-$
 $NH-(CH_2)_3-NH_2/R'_2NH$ en donde R es un grupo graso deriva-
do de sebo y R' es un grupo graso derivado de soja, toli-
leno-diisocianato polimerizado/ R'_2NH en donde R' es un gru-
po graso derivado de soja, tolileno-diisocianato polimeri-
zado/ $R' NH_2$ en donde R' es oleilo y los aductos de oleila-
mina o di-soja-amina con los poliuretanos terminados en
isocianato de tolileno-diisocianato y polioles.
15. Como grupos amino básicos que no deben estar presentes
en cualquier grado significativo en la poliurea, se quiere
- 20.
- 25.
- 30.



OCT 1970

- dar a entender cualquier grupo amino de naturaleza suficientemente básica para combinarse facilmente con ácidos orgánicos débiles. En particular, dichos grupos amino incluirán a los grupos amino primarios, secundarios y terciarios en los que el átomo de nitrógeno está unido solamente a átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos cicloalquilo o derivados sustituidos de éstos o en los que el átomo de nitrógeno es parte de un anillo heterocíclico básico. Los grupos amino que están unidos directamente a grupos carbonilo o sulfonilo o a radicales arilo no son en general básicos y pueden estar presentes en las poliureas.
- 5.
- 10.

No es necesario que la poliurea esté absolutamente libre de grupos amino básicos puesto que puede tolerarse una pequeña proporción de tales grupos. Por ejemplo, en las ureas poliméricas obtenidas de diisocianatos y diaminas, la presencia de una pequeña proporción de grupos amino sin reaccionar no constituirá un detrimento significativo en el comportamiento de la poliurea.

15.

Para que sea efectiva una poliurea deberá disolverse en el disolvente orgánico. Sin embargo, es posible utilizar mezclas de poliureas, por ejemplo, de ureas poliméricas, de las cuales algunos componentes no son solubles o no completamente solubles en la cantidad y tipo de disolvente empleado, en tanto en cuanto una cantidad adecuada de poliurea se disuelva en el disolvente orgánico para producir el efecto deseado y puede tolerarse cualquier poliurea sin disolver en la aplicación proyectada para la dispersión.

20.

25.

Las poliureas anteriores son esencialmente incoloras pero, si se desea, pueden incorporarse en la molécula de poliurea residuos cromofóricos mediante cualquier método

30.



adecuado convencional.

5. La dispersión puede efectuarse por cualquier procedimiento convencional ó conocido. Por ejemplo, el sólido, disolvente y poliurea, o mezcla de poliureas, pueden mezclarse en cualquier orden y la mezcla someterse entonces a tratamiento para reducir el tamaño de partícula del sólido, por ejemplo, moliendo con bolas o con grava hasta la formación de la dispersión.

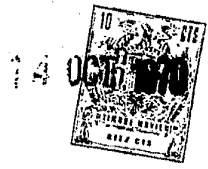
10. La reducción del tamaño de partícula a menos de 25 micras y preferiblemente a menos de 10 micras, será suficiente generalmente para permitir la formación de la dispersión. Por "tamaño de partícula" se quiere dar a entender que en una muestra diluida de la dispersión, observada con un microscopio, la mayoría de las partículas deberan tener un diámetro circular equivalente inferior al límite establecido.

15. Alternativamente, el sólido puede tratarse para reducir su tamaño de partícula independientemente, o en mezcla con uno u otro del disolvente o poliurea, y el otro ingrediente o ingredientes pueden añadirse entonces, dejando que tenga lugar la dispersión tras agitación. Las composiciones fácilmente dispersables obtenidas de este modo y que comprenden un sólido en un fino tamaño de partícula y una poliurea, son una característica adicional de la invención.

20. La dispersión puede obtenerse también por inundación del sólido desde una suspensión acuosa o torta de filtro dentro del disolvente orgánico, en presencia de la poliurea o con la adición subsecuente de la poliurea.

25. Se prefiere que la cantidad de poliurea presente en

30.



las dispersiones sea tal que corresponda a una cantidad entre 5 y 50 % en peso, basado en el peso del sólido presente en la dispersión y las dispersiones contienen con preferencia de 5 a 50 % en peso del sólido, basado en el peso total de la dispersión.

5.

Las poliureas pueden emplearse solas o junto con otros agentes dispersantes para formar dispersiones de sólidos en disolventes orgánicos. Otros agentes dispersantes especialmente adecuados, que en algunos casos muestran algo de sinergismo en efecto dispersante con las poliureas, son los agentes de ma memoria No. 1.108.261.

10.

Sin detrimento del alcance de la invención, se cree que las poliureas actúan al ser adsorbidas a partir de la solución en el disolvente orgánico sobre la superficie de las partículas del sólido para formar una capa superficial que previene o cubre a las partículas para que no se adhieran entre sí. Se prefiere la elección de un disolvente orgánico que, mientras sea suficiente fuerte para disolverse a la poliurea, interfiera tan poco como sea posible con la adsorción de la poliurea sobre la superficie de las partículas del sólido. Las naturalezas químicas del sólido, el disolvente orgánico y la poliurea influenciarán esta adsorción.

15.

20.

25.

30.

Las dispersiones de la invención proporcionan composiciones líquidas que contienen el sólido en un estado desfloculado finamente dividido y pueden utilizarse para cualquier finalidad para la cual la dispersión sea convencionalmente empleada. Ellas son de especial valor para aplicaciones en las que las soluciones no darían los efectos deseados o en aquellas circunstancias en las que nin-



- 11-382822

gún disolvente orgánico posee la combinación requerida de acción disolvente sobre el sólido y otras propiedades.

5. Las dispersiones son de particular valor en la producción de pinturas para cuyo fin las resinas alquídicas u otras resinas convencionales y otros materiales usados en el medio de pintura, se añaden a la dispersión o se incorporan en la dispersión mientras se está formando. Puesto que las dispersiones, en contraste con las dispersiones hasta el presente disponibles, son estables en ausencia del medio de pintura, las dispersiones pueden producirse convenientemente y almacenarse como tales y mezclarse ulteriormente según sea necesario con el medio particular de pintura que se desea utilizar. Las dispersiones son también de valor en la obtención de tintas de impresión.
- 10.
- 15.

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

EJEMPLO 1

20. Una solución de 41,4 partes de una mezcla 80:20 de 2,4.- y 2,6-tolileno-diisocianatos en 79 partes de acetona, se añade gradualmente, con agitación, a una solución de 150 partes de una mezcla de aminas insaturadas, oleilamina larga, comercialmente disponible bajo el nombre comercial Armeen O (Armeen es una marca registrada) en 484 partes de acetona. Se produce una reacción suavemente exotérmica después de la cual se destila la acetona, finalmente, a 100°C bajo una presión de 20 mm de Hg para dejar un residuo de la poliurea deseada como una masa plástica, soluble en tolueno para dar una solución visco-elástica.
- 25.
- 30.



tica. La presencia en el espectro infra-rojo de bandas a 3310 y 1250 cm^{-1} , muestra que la poliurea se ha formado.

EJEMPLO 2

5. Una solución de 20,3 partes de una mezcla de aminas secundarias, grasas, insaturadas, de peso molecular promedio 530, comercialmente disponibles bajo el nombre comercial de Armeen 2S y 1,8 partes de etilendiamina al 68,3 % en 79 partes de acetona, se agita, a 50°C, mientras se añaden gradualmente 6,6 partes de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-tolilen-diisocianatos en 7,9 partes de acetona. La acetona se destila entonces, finalmente a 100°C, bajo presión reducida, dejando a la poliurea deseada como una masa plástica.

15. EJEMPLO 3

- Una solución de 13,5 partes de octadecilamina en 79 partes de acetona, se agita a 53°C, mientras se añaden gradualmente 4,14 partes de tolilen-diisocianatos mezclados en 7,9 partes de acetona. El disolvente se destila, finalmente a 70°C, a presión reducida para dejar la poliurea deseada como una masa fundida que endurece a una cera tras enfriamiento, fácilmente soluble en tolueno.

EJEMPLO 4

25. Una solución de 37,2 partes de una diamina grasa de fórmula $\text{R-NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ en la que R es un radical graso derivado de sebo, comercialmente disponible bajo el nombre comercial Duomeen T (Duomeen es una marca registrada) en 158 partes de acetona, se agita a 48°C, mientras se añaden gradualmente 17,4 partes de tolilen-diisocianatos mezclados en 39,5 partes de acetona. La acetona se desti-
- 30.



la, finalmente a 100°C, a presión reducida. La resina resultante de color ambas pálido es fácilmente soluble en disolventes aromáticos, tales como tolueno o xileno, pero prácticamente insoluble en muchos disolventes alifáticos, tal como white spirit. El espectro infra-rojo demuestra que no ha quedado ningún isocianato sin reaccionar, y las bandas de absorción en 3370, 1630, 1540, 1310 y 1225 cm^{-1} junto con crestas en el espectro de 1-fenil-3-alkil-ureas, confirman que la poliurea ha sido formada.

16. EJEMPLO 5

Una solución de 150 partes de Armeen O en 395 partes de acetona, se agita mientras se añaden gradualmente 40 partes de hexamtilen-diisocianato en 79 partes de acetona. La acetona se destila, finalmente a 100°C, a presión reducida para dejar la poliurea deseada como un sólido amarillo pálido. El espectro infra-rojo muestra bandas a 3330, 1620, 1580 y 1250 cm^{-1} que corresponden estrechamente a las del espectro de 1,3-dialquilureas, confirmando la formación de la poliurea deseada.

20. EJEMPLO 6

Una solución de 31,5 partes de Armeen O en 87 partes de acetona, se agita mientras se añaden gradualmente 37,5 partes de una solución al 50 %, comercialmente disponible, en acetato de etilo de tolilén-diisocianatos mezclados polimerizados, de bajo grado de polimerización, conteniendo 8,5 % de tolilén-diisocianato libre y 11,2 % de grupos NCO, en 15,8 partes de acetona. La acetona se destila, finalmente a 100°C, a presión reducida, dejando la poliurea deseada como una resina amarilla pálida. El espectro infra-rojo muestra bandas en 3360, 1635, 1540 y



1510 cm^{-1} que confirman la formación de la poliurea.

EJEMPLO 7

5. Una solución de 53,5 partes de Armeen 2S en 118 partes de acetona se agita a 50-55°C mientras se añaden gradualmente 73,7 partes de una solución al 40 %, comercialmente disponible, en acetato de butilo, de tolileno-diisocianatos mezclados polimerizados conteniendo 5,7 % de grupos NCO y menos de 0,5 % de tolileno-diisocianato libre en 32 partes de acetona. La acetona se separa por destilación dejando la poliurea deseada como una goma amarilla pálida. El espectro infra-rojo muestra que los grupos isocianato están ahora ausentes, La ausencia de bandas en 1100 a 1150 cm^{-1} demuestra que los grupos NH han reaccionado. Las bandas en 1720 y 1410 cm^{-1} son debidas a los anillos isocianurato. Nuevas bandas en 1645, 1530 y 1490 cm^{-1} están cerca de las bandas en el espectro de 1,1-dimetil-3-fenilurea, demostrando la formación de la urea esperada.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 8

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 7 pero usando como poliisocianato 29,8 partes de una solución al 75 %, comercialmente disponible, en acetato de etilo, de un aducto de tolileno-diisocianatos mezclados y polioles y conteniendo 14,1 % de grupos isocianato residuales en 16 partes de acetona. El producto es una goma amarilla pálida. El espectro infra-rojo muestra una banda próxima a 1720 cm^{-1} debido a los grupos éster. Las bandas en 1640, 1530 y 1495 cm^{-1} confirman la formación de la urea esperada.
- 25.

30. EJEMPLO 9



Una solución de 50,8 partes de Armeen 2S y 18,6 partes de Duomeen T en 197 partes de acetona, se agita a 50-55°C mientras se añaden gradualmente 17,4 partes de tolileno-diisocianatos mezclados en 19,7 partes de acetona.

5. La acetona se separa por destilación, finalmente a 60°C, bajo presión reducida, dejando la poliurea deseada como una goma viscosa. El espectro infra-rojo muestra bandas en 1630, 1520 y 1490 cm^{-1} que confirman la presencia de grupos urea.

10. EJEMPLO 10

Una solución de 50,8 partes de Armeen 2S y 18,6 partes de Duomeen T en 100 partes de white spirit, se agita a 50-55°C, mientras se añaden gradualmente 17,4 partes de tolileno-diisocianatos mezclados en 19,2 partes de white spirit. Tras enfriamiento queda una solución clara conteniendo 42,1 % de la poliurea deseada, confirmado por la presencia de bandas a 1630, 1520 y 1490 cm^{-1} en el espectro infra-rojo.

15.

EJEMPLO 11

Una mezcla de 10 partes de pigmento verde Colour Index No. 7, 5 partes de la poliurea preparada en el ejemplo 1 y 86 partes de tolueno, se molturan con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida. Se deja evaporar el disolvente a 20°C dejando un sólido que es auto-dispersable en tolueno regenerando la dispersión bien desfloculada finamente dividida.

25.

EJEMPLO 12

Una mezcla de 10 partes de pigmento verde Colour Index No. 7, 5 partes de la poliurea preparada en el ejemplo

30.

5. plo 2 y 87 partes de xileno (la mezcla de isómeros comercialmente disponible.) se moltura con bolas durante 16 horas. Esto proporciona una dispersión bien desfloculada finamente dividida. Se obtiene un resultado similar usando las poliureas preparadas en la forma descrita en los ejemplos 3 a 8.

EJEMPLO 13

10. Una mezcla de 10 partes de pigmento amarillo Colour Index No. 13, 5 partes de la poliurea preparada como se describe en el ejemplo 7 y 87 partes de xileno, se moltura con bolas durante 16 horas. Esto proporciona una dispersión bien desfloculada finamente dividida. Se obtiene un resultado similar usando la poliurea preparada en la forma descrita en el ejemplo 8.

15. EJEMPLO 14.

20. Una mezcla de 10 partes de pigmento rojo Colour Index No. 57, 5 partes de la poliurea preparada como se describe en el ejemplo 1 y 77 partes de white spirit, se moltura con bolas durante 16 horas. Esto proporciona una dispersión bien desfloculada finamente dividida. Se obtienen resultados similares usando pigmento rojo Colour Index No. 3, Monastral Fast Blue FBS (una forma alfa tratada de ftalocianina de cobre parcialmente clorada)(Monastral es una marca registrada), pigmento amarillo Colour Index No. 34 y Tioxide RCR (una forma revestida de dióxido de titanio de la variedad rutilo).

25. EJEMPLO 15

30. 53 partes de Monastral Fast Blue LBX (la forma alfa de pigmento azul Colour Index No. 15 de ftalocianina de cobre parcialmente clorada) (conteniendo 16 partes de



- pigmento seco), se mezclan con 60 partes de tolueno en las cuales se han disuelto 8 partes del producto descrito en el ejemplo 1, y se agita hasta que todo el pigmento se transfiere a la fase disolvente. La fase disolvente pigmentada se separa de la fase acuosa clara y el disolvente se separa por evaporación a 70°C, rindiendo una composición de pigmento que se redispersa fácilmente en tolueno dando una suspensión de pigmento desfloculada finamente dividida en el tolueno.
- 5.
10. Se mezclan 9 partes de esta composición de pigmento con 51 partes de tolueno por agitación a elevada velocidad y la fina dispersión así obtenida se mezcla con 260 partes de una pintura blanca convencional, por ejemplo, una resina alquídica oleosa larga disuelta en white spirit y se pigmenta con dióxido de titanio, proporcionando una pintura azul de resistencia tintorial más elevada que la de una pintura hecha del mismo modo pero omitiendo el producto descrito en el ejemplo 1.
- 15.

EJEMPLO 16

20. Se mezclan 100 partes de pigmento verde Colour Index No. 7 con 60 partes del polímero preparado en el ejemplo 1 para formar una masa plástica viscosa que se molitura en un mezclador interno pesado (tal como un mezclador Bekens Duplex) a 80-100°C, durante 7 horas, hasta la obtención de una fina dispersión del pigmento. Tras enfriamiento de la mezcla, se obtiene un sólido que se dispersa fácilmente en tolueno, ciclohexano o white spirit por agitación a elevada velocidad dando una fina dispersión desfloculada del pigmento verde que puede añadirse directamente a una pintura o barniz basado en resina al-
- 25.
- 30.



quídica oleosa larga para dar una pintura o barniz verde.

EJEMPLO 17

5. Una mezcla de 10 partes de azul disperso Colour Index 83, 5 partes del producto de poliurea descrito en el ejemplo 1 y 163 partes de percloroetileno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión desfloculada finamente dividida.

10. Se obtiene un resultado similar usando rojo disperso Colour Index 131 en lugar de azul disperso Colour Index 83.

EJEMPLO 18

15. Una mezcla de 10 partes de azul disperso Colour Index 26, 5 partes del producto de poliurea descrito en el ejemplo 4 y 163 partes de percloroetileno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

20. Se obtienen resultados similares usando marrón disperso Colour Index 4 ó 4,8-diaminoantrarrufina en lugar de azul disperso Colour Index 26.

EJEMPLO 19

25. Una mezcla de 10 partes de azul disperso Colour Index 3, 5 partes del producto de poliurea descrito en el ejemplo 7 y 163 partes de percloroetileno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada.

30. Se obtienen resultados similares usando azul disperso Colour Index 7 ó violeta disperso Colour Index 8 ó 4,8-diaminoantrarrufina en lugar de azul disperso Colour Index 3.



EJEMPLO 20

5. Una mezcla de 10 partes de naranja disperso Colour Index 60, 1 parte del producto de poliurea descrito en el ejemplo 8 y 163 partes de percloroetileno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

Se obtiene un resultado similar usando amarillo disperso Colour Index 1 en lugar de naranja disperso Colour Index 60.

10. EJEMPLO 21

15. Una mezcla de 10 partes de amarillo disperso Colour Index 1, 1 parte del producto descrito en el ejemplo 7 y 163 partes de percloroetileno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

EJEMPLO 22

20. Una mezcla de 10 partes de rojo reactivo Colour Index 1, 5 partes del producto de poliurea descrito en el ejemplo 8 y 163 partes de percloroetileno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

25. Se obtienen resultados similares usando amarillo reactivo Colour Index 5 ó bicarbonato sódico o carbonato sódico o hidróxido sódico en lugar de rojo reactivo Colour Index 1.

EJEMPLO 23

30. Una mezcla de 10 partes de violeta disperso Colour Index 8, 5 partes del producto de poliurea descrito en el ejemplo 7 y 77 partes de white spirit, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desflo-



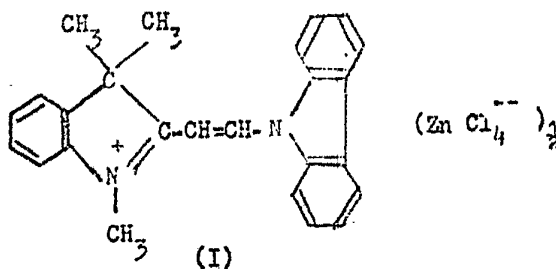
culada finamente dividida.

EJEMPLO 24

5. Una mezcla de 10 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-anilino-antraquinona-2-sulfónico, 5 partes del producto de poliurea descrito en el ejemplo 8 y 163 partes de percloroetileno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

10. El reemplazamiento de la sal sódica usada anteriormente por el ácido libre proporciona similarmente una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

EJEMPLO 25



15. Una mezcla de 10 partes del colorante de fórmula I, 5 partes del producto de poliurea descrito en el ejemplo 8 y 163 partes de percloroetileno se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

EJEMPLO 26.

20. Una mezcla de 20 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-bis-(4-(6-hidroxi-etil-amino-6-fenil-amino-s-triazin-2-il-amino)etil-beno-2,2'-disulfónico, 1 parte del producto polimérico preparado en el ejemplo 8 y 79 partes de percloroetileno, se moltura con bolas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

25.



EJEMPLO 27

5. Una mezcla de 10 partes de pigmento rojo Colour Index No. 3, 2,5 partes de la poliurea preparada como se describe en el ejemplo 9, 2,5 partes de un agente polimérico preparado como se describe en el ejemplo 9 de la memoria No. 1.108.261 pero usando ácido p-aminobenzoico en lugar de ácido p-nitrobenzoico y 77 partes de white spirit, se moltura con bolas durante 16 horas. Se obtiene una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

10. EJEMPLO 28

15. A 100 partes de white spirit, en un mezclador interno, se añaden 500 partes de una pasta acuosa de prensa conteniendo 100 partes de pigmento rojo Colour Index No. 3. El mezclador se continua hasta que el pigmento fluye en el white spirit separándose una capa acuosa incolora que se elimina ulteriormente. A la pasta de pigmento restante se añaden entonces 34,5 partes de una solución al 40 % del agente polimérico descrito en el ejemplo 9 de la memoria No. 1.108.261 pero usando ácido p-aminobenzoico en lugar de ácido p-nitrobenzoico, y 8,9 partes de una solución al 42,1 % de una poliurea preparada como se describe en el ejemplo 10. Se obtiene una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

20. EJEMPLO 29

25. En lugar de las 10 partes de azul disperso Colour Index 3 usadas en el ejemplo 19, se emplean 10 partes de quinol ó 10 partes de pigmento verde Colour Index No. 7, obteniéndose unas dispersiones bien desfloculadas similares.

30.



EJEMPLO 30

5. Una mezcla de 10 partes de pigmento verde Colour Index No. 7, 5 partes de la poliurea obtenida como se describe más abajo y 86 partes de tolueno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

10. La poliurea usada en este ejemplo fue preparada por el método descrito en el ejemplo 1, excepto que las 150 partes de Armeen O usadas en aquel ejemplo se reemplazaron por 170 partes de una amina primaria derivada de aceite de colza y consistente principalmente en una mezcla de aminas C₂₀ y C₂₂.

EJEMPLO 31

15. Una solución de 7,8 partes de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-tólilén-diisocianatos en 39,5 partes de acetona, se añade gradualmente con agitación a una solución de 4⁰ partes de una mezcla de aminas secundarias, de las cuales un 50 % se derivan de laurilamina (C₁₂) y el resto se deriva de otras aminas que contienen de 6 a 18 átomos de carbono, comercialmente disponibles bajo el nombre comercial Armeen ZC, en 39,5 partes de acetona, a 40-45°C. Después de agitar durante 30 minutos a ésta temperatura, la acetona se separa a presión dejando un residuo de la poliurea.

25. Una mezcla de 5 partes de la poliurea, 10 partes de pigmento verde Colour Index No. 7 y 86 partes de tolueno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

EJEMPLO 32

30. Una solución de 2,4 partes de una mezcla 80:20 de



2,4- y 2,6-tolilen-diisocianatos en 8,7 partes de tolueno, se añade gradualmente con agitación a una solución de 10,3 partes del producto de reacción de Duomeen T y bromuro de cetilo (obtenido como más abajo se describe) en 26 partes de tolueno. Al final de la reacción exotérmica el

5. tolueno se separa a 100°C bajo presión reducida dejando la poliurea en forma de un sólido vítreo.

El producto de reacción de Duomeen T y bromuro de cetilo, se obtiene por agitación de una mezcla de 55 partes de Duomeen T y 45 partes de bromuro de cetilo durante 6 1/2 horas a 130°C. La mezcla se enfría, se disuelve en una mezcla de 79 partes de metanol y 93 partes de β -etoxietanol y se añade a una solución de 8 partes de hidróxido sódico en 219 partes de agua. El sólido se filtra, se lava con agua y se seca. El sólido se disuelve en una mezcla de 475 partes de metanol 258 partes de un éter de petróleo que hierve dentro de la gama de 40 a 80°C, se separa la capa líquida superior y el disolvente se separa a 100°C a presión reducida. El rendimiento en producto fue de 73,3 partes y consistía principalmente en una diamina secundaria de fórmula $R-NH-(CH_2)_3-NH-$ en la que R es un radical graso derivado de sebo.

10.

15.

20.

Una mezcla de 5 partes de la poliurea, 10 partes de pigmento amarillo Colour Index No. 13 y 86 partes de tolueno se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada finamente dividida.

25.

EJEMPLO 33

Una mezcla de 5 partes de la poliurea del ejemplo 7, 10 partes de dióxido de titanio y 80 partes de white spirit se moltura con bolas para dar una dispersión bien

30.



desfloculada finamente dividida.

Se obtiene una dispersión similarmente buena usando cromato de plomo en lugar del dióxido de titanio.

EJEMPLO 34

5. Una mezcla de 30 partes de cloruro de magnesio hexahidratado, 15,8 partes de la solución al 19 % de la poliurea preparada como se describe más abajo y 155 partes de percloroetileno, se moltura con bolas durante 16 horas para dar una dispersión bien desfloculada en la que
10. la masa del sólido dispersado se encuentra en forma de partículas inferiores a 3 micras de tamaño.

- La solución de poliurea usada anteriormente se obtiene por agitación de una solución de 53,5 partes de Armeen 2S en 244 partes de percloroetileno a 50°C mientras se añade gradualmente una mezcla de .65 partes de
15. percloroetileno y 73,7 partes de una solución al 40 % en acetato de butilo, comercialmente disponible, de toliilen-diisocianatos mezclados polimerizados que contienen 5,7 % de grupos isocianato y menos de 0,5 % de toliilen-diisocianato libre.
- 20.

N O T A

25. 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 Inglaterra con el No. 41058/69 de 18 de agosto de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales

30



302022

en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE PARTICULAS SOLIDAS EN LIQUIDOS ORGANICOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones de partículas sólidas en líquidos orgánicos, caracterizado porque comprende mezclar conjuntamente el sólido, el líquido orgánico y una poliurea, o mezclas de poliureas, cuya poliurea se encuentra esencialmente libre de grupos amino básicos y contiene al menos dos grupos urea y al menos dos grupos cada uno de los cuales es un grupo alquilo, alquenilo o alcapolienilo conteniendo como mínimo 8 átomos de carbono, siendo soluble dicha poliurea en el líquido orgánico; y someter la mezcla resultante a un tratamiento para reducir el tamaño de partícula del sólido.
- 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliurea se mezcla en una cantidad correspondiente a un 5-50 % en peso del peso del sólido.
- 15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el sólido se mezcla en una cantidad del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total de la dispersión.
- 20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como sólido se mezcla un pigmento orgánico.
- 25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como sólido se
- 30.



mezcla un pigmento inorgánico.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como sólido se mezcla un colorante.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como colorante se mezcla un colorante disperso.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como colorante se mezcla un colorante soluble en agua.

9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como colorante se mezcla un colorante reactivo.

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como sólido se mezcla un agente de acabado para textiles.

20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como líquido orgánico se mezcla un hidrocarburo o un derivado del mismo sustituido con halógeno.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque los grupos alquilo, alquenilo o alcapolienilo presentes en la poliurea contiene de 12 a 20 átomos de carbono.

25. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la poliurea es el producto de condensación de un isocianato con una mono- ó poliamina que contiene dichos grupos alquilo, alquenilo o alcapolienilo.

30. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

382822

14 OCT 1970



5. dicaciones anteriores, caracterizado porque la poliurea es un producto de condensación de 2,4- ó 2,6-tolileno-diisocianato, o una mezcla de ellos, con una mono- ó poliamina que contiene dichos grupos alquilo, alquenilo, o alcapolienilo.

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado porque la poliurea ha sido obtenida a partir de una mezcla de las citadas aminas.

10 16.- Procedimiento para la obtención de dispersiones de partículas sólidas en líquidos orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

15.

Madrid,

14 OCT. 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Ruiz