



419511

Int. Cl.: C09D; C07C

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA DISPERSION DE SOLIDO EN LIQUIDO RESISTENTE A LA FLOCULACION", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas dispersiones de sólidos en líquidos y, en particular, a nuevas dispersiones pigmentarias que tienen propiedades mejoradas de estabilidad y manipulación.

5. Los pigmentos, en virtud de su gran intensidad, matices brillantes y propiedades de solidez tienen gran importancia comercial en una amplia gama de aplicaciones.

10. Sin embargo, aunque sus propiedades de solidez son por lo general excelentes, los pigmentos cuando se guardan en forma de dispersiones en disolventes no acuosos para usarlos

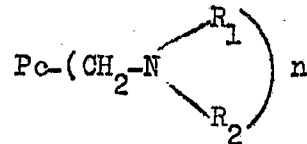
419511<sub>2</sub>



en sistemas de pinturas y de tintas, adolecen de un defecto particular. Este defecto consiste en la tendencia de las partículas de pigmento a flocularse, después de lo cual la dispersión se vuelve difícil de manipular.

5. Se han realizado muchos intentos para superar este problema de la floculación y estos intentos han tenido diversos grados de fortuna. Por ejemplo, la patente británica nº 949739 describe el uso de derivados ftalocianínicos inhibidores de la floculación, de la fórmula

10.



donde

15. Pc representa un radical ftalocianínico;  
R<sub>1</sub> es hidrógeno o un radical alifático y  
R<sub>2</sub> es un radical alifático o bien  
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un radical heterocíclico; y  
n es 1, 2, 3 ó 4.

20. No obstante, estos derivados ftalocianínicos están de por sí coloreados, y este factor limita su uso a los casos en que los pigmentos añadidos y tratados son de tonalidad semejante.

25. Más recientemente, la patente alemana nº 2. 041. 033 describe ciertos estabilizadores de poliurea para dispersiones de pigmento, incoloros, que, como es lógico, son inherentemente más aptos para aplicación general.

30. Ahora hemos descubierto otro grupo más de materiales incoloros eminentemente aptos para usar como estabilizadores, los cuales reducen la floculación de las dispersiones de sólidos en líquidos y particularmente, las dispersiones pigmentarias.



Según el invento que aquí se expone, se establece una dispersión, resistente a la floculación, de un sólido en un líquido, dispersión que comprende un material sólido en partículas, un disolvente orgánico y, como estabilizador, un material que contiene grupos solubles en el disolvente orgánico, que presenta dos o más grupos uretánicos y que carece de proporción importante de grupos amínicos básicos.

Este invento proporciona también una composición seca, resistente a la floculación, que comprende un material sólido en partículas y, como estabilizador, un material que contiene dos o más grupos uretánicos y que carece de toda proporción importante de grupos amínicos básicos.

El material sólido en partículas puede ser cualquier sólido finamente dividido que sea prácticamente insoluble en el disolvente orgánico. Por ejemplo, el sólido puede ser un pigmento o un colorante.

Sin embargo, los pigmentos tienen interés particular y los que pueden usarse en las composiciones de este invento incluyen pigmentos orgánicos como los pigmentos azoicos y azometínicos, las ftalocianinas metálicas, optativamente substituidas por halógeno, pigmentos policíclicos como las quinaclidonas y las dioxacinas, colorantes de tina, antraquinonas e isoindolinonas y sales de pigmentos básicos precipitadas con los heteropoliácidos del fósforo, el tungsteno y el molibdeno. También pueden usarse pigmentos inorgánicos, como el dióxido de titanio y los óxidos rojo y amarillo de hierro. Asimismo es utilizable el negro de humo.

El disolvente orgánico utilizado puede ser cualquier líquido cuyas propiedades físicas, y en particular la viscosidad y el punto de ebullición, lo hagan apto para usar como medio de dispersión para sólidos. Sin embargo, tienen especial interés los disolventes (como los hidrocarburos alifá-

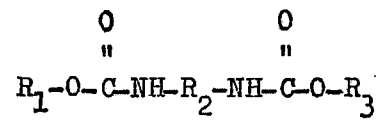
419511 = 4 =



5. ticos) que son compatibles con los sistemas de tinta para grabados y los sistemas de pintura. Pueden usarse mezclas de disolventes, y el disolvente o la mezcla de disolvente pueden usarse en asociación con aglomerantes, como las resinas de urea con melamina o formaldehído o los resinatos de cinc-calcio, tradicionalmente utilizados en tales sistemas de tinta y de pintura.

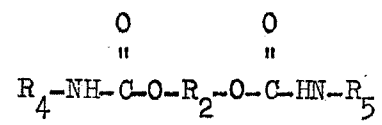
10. Los estabilizadores uretánicos que se utilizan son productos de condensación que contienen a lo menos dos grupos uretánicos derivados de la reacción de un compuesto provisto de uno o más grupos de isocianato y un compuesto o varios compuestos provistos de uno o más grupos hidroxílicos.

15. Los estabilizadores uretánicos tienen preferentemente la fórmula



donde

20.  $R_1$  y  $R_3$  se derivan de compuestos monohidroxílicos, o bien la fórmula



donde

25.  $R_4$  y  $R_5$  se derivan de compuestos de monoisocianato, mientras que

$R_2$  es un radical orgánico de puente.

30.  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son iguales o diferentes y cada uno representa, por ejemplo, un radical alquílico o cicloalquílico con 1 a 22 átomos de carbono, un radical alquílico con 7 a 40 átomos de carbono o un radical arílico con 6 a 20 átomos de carbono.

419511



5.  $R_2$  puede ser, por ejemplo, un radical alquilénico con 1 a 20 átomos de carbono, como metileno, trimetileno o hexametileno; un radical arilénico con 6 a 40 átomos de carbono, como fenileno o trifenileno; o un radical aralquilénico con 15 a 40 átomos de carbono.

$R_2$  puede ser también un radical polifuncional que contenga, por ejemplo, grupos de uretano, de éter, de éster, de urea, de amida o de hidantóina; y puede contener también grupos de alquilo, cicloalquilo, aralquilo o alquilo.

10. Los grupos del estabilizador uretánico que tienen solubilidad en el disolvente orgánico utilizado para producir las dispersiones de este invento pueden pertenecer a cualquier agrupación oleófila, pero son preferentemente grupos alifáticos, saturados o insaturados, de 6 a 22, y preferentemente 8 a 20 átomos de carbono o bien radicales aralquílicos provistos de una cadena alquílica a lo menos, que contiene de 1 a 24, y preferentemente de 1 a 20, átomos de carbono. Ejemplos de grupos alifáticos saturados son los grupos de n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-octadecilo, n-eicosilo y n-behenilo, y los radicales alifáticos insaturados apropiados incluyen los grupos de n-hexenilo, n-decenilo, tetradecenilo, hexadecenilo y olefílo; y ejemplos de sustituyentes aralquílicos son los grupos de p-octilfenilo, p-nonilfenilo y p-dodecilfenilo.

25. Como se ha indicado antes, los estabilizadores uretánicos se producen por la reacción de un isocianato con un compuesto hidroxílico.

Ejemplos apropiados de isocianatos utilizables como materiales de partida son, entre otros, los poliisocianatos lo mismo alifáticos que aromáticos, como el tris-(4-isocianofenil)-metano; pero se prefiere particularmente el 2,4-diisocianato de tolueno, optativamente provisto de una pro-

419511



porción del isómero 2,6.

Ejemplos de compuestos hidroxílicos utilizados como material de partida son, entre otros, los fenoles, los alcoholes y los ácidos carboxílicos.

5. Los ejemplos específicos de fenoles incluyen el fenol propiamente dicho, los fenoles alquilados o alquenilados que contienen uno o más grupos alquílicos o alquenílicos de 1 a 20 átomos de carbono cada uno, como los orto-, meta- y para-cresoles, xilenoles y mono- y dinonil-fenoles; los fenoles aralquílicos, como el 4-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-fenol; y los fenoles arílicos, como el 4-hidroxidifenilo, lo mismo que el alfa- y el beta-nafteno.
- 10.

15. Como ejemplos de alcoholes de particular interés como materiales de partida cabe señalar los alcoholes alifáticos, saturados o insaturados, que tienen a lo menos 4 átomos de carbono, como el n-butanol, el n-octanol, el n-decanol, el n-tetradecanol, el n-octadecanol, el alcohol mirístico, el alcohol cetílico y el alcohol oleílico.

20. Optativamente, el radical alifático puede estar interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o puede contener otros substituyentes más, por ejemplo radicales arílicos, como los radicales fenílicos, o también contener agrupaciones funcionales como las agrupaciones de éster, de amida o de urea.

25. Entre los ejemplos de ácidos carboxílicos apropiados como materiales de partida se incluyen los ácidos monobásicos, los dibásicos y ácidos de mayor basicidad. No obstante, tienen particular interés los ácidos dicarboxílicos de la fórmula

30.  $(X)_n(COOH)_2$

donde



- X puede ser metileno o fenileno y  
n es un número entero por valor de 0 a 8.

- Estabilizadores uretánicos preferidos son los producidos por reacción de un poliisocianato (como el diisocianato de 2,4-tolileno) con el compuesto hidroxílico. Idealmente, la reacción se efectúa en el mismo disolvente orgánico utilizado para preparar la dispersión final de pigmento, con lo que se obvia la necesidad de aislar el uretano a parte de su mezcla reaccional.
5. Los estabilizadores uretánicos producidos haciendo reaccionar conjuntamente un poliisocianato y compuestos hidroxílicos son mezclas complejas de productos. Las mezclas típicas de reactivos incluyen diisocianato de 2,4-tolileno / p-alkil<sub>C7-C18</sub>-fenoles, diisocianato de 2,4-tolileno / p-alkil<sub>C7-C18</sub>-fenoles / etilenglicol, diisocianato de 2,4-tolileno / una mezcla de m-alcodienil<sub>C15</sub> fenoles isoméricos / mono oleato de glicerol y diisocianato de 2,4-tolileno/alcohol oleílico/neopentilglicol.
10. Las dispersiones pigmentarias conformes a este invento pueden prepararse por cualquier método conveniente, aunque las técnicas que siguen resultan de interés especial:
15. a) Molturación en molino de bolas, por un período prolongado, de una mezcla de pigmento, disolvente orgánico y estabilizador.
20. b) adición del estabilizador durante el tratamiento del pigmento con un disolvente, exclusión de este disolvente y luego dispersión, en otro disolvente, de la mezcla de pigmento y estabilizador.
25. c) Arrastre del pigmento de la torta de prensa acuosa por barrido con disolvente y luego adición del estabilizador en esta etapa.
- 30.

419511

= 8 =



- d) Incorporación del estabilizador, durante la molturación con sal del pigmento (por ejemplo, un pigmento bruto de ftalocianina) para darle forma pigmentaria, y dispersión consecutiva del producto en disolvente.
5. e) Preparación in situ del estabilizador, a partir de sus materiales de partida, durante el tratamiento del pigmento como en cualquiera de las etapas a), b), c) o d).

Las proporciones relativas de los componentes de las dispersiones conformes a este invento se eligen con ventaja de modo que la cantidad del estabilizador uretánico se halle dentro de los límites de 5 % a 200 % en peso respecto al sólido en partículas que se halle en la dispersión. Es deseable que las dispersiones contengan de 10 % a 50 % en peso de sólido en partículas, respecto al peso total de la dispersión.

El uretano puede usarse solo, como estabilizador único, o en asociación con otros materiales conocidos como estabilizadores eficaces para las dispersiones de sólidos en líquidos.

Las dispersiones pigmentarias conformes a este invento tienen excelentes propiedades de vigor y fluencia cuando se usan en aplicaciones para revestimiento superficial, tales como pinturas, barnices y tintas, y particularmente en los sistemas de tintas para grabado. Además de su excelente resultado en la aplicación, estas dispersiones son ventajosas porque pueden manipularse convenientemente y dosificarse con facilidad, ya que se hallan en forma de un líquido bombeable muy concentrado.

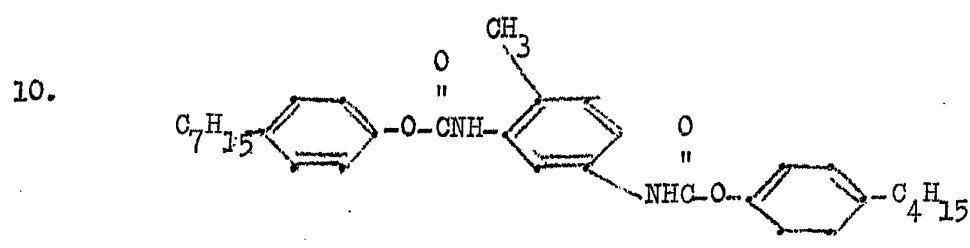
A continuación se exponen algunos ejemplos, en ellos a menos que se haga constar otra cosa, las partes y los porcentajes se entienden en peso.



419511

Ejemplo 1

5. A) Se disolvieron en tolueno 1 mol de diisocianato de 2,4-tolileno y 2 moles de p-heptil-fenol y se calentó la solución a 100° C. Después de mantenerla a esta temperatura por dos horas, se excluyó el disolvente toluénico, quedando una masa plástica de la composición:



15. B) En molino de bolas se molieron durante 17 horas en una jarra de miel de 1 libra:

- a) 100 partes de pigmento rojo C.I. 57
- b) 30 partes del estabilizador uretánico producido en el apartado A de este ejemplo y
- c) 300 partes de un disolvente hidrocarbúrico alifático, en un intervalo de destilación de 80 a 105° C.

20. Se obtuvo una dispersión estable y bien desfloculada. Una tinta para rotograbado que se preparó a partir de esta dispersión mostró propiedades mejoradas de brillo, vigor y fluencia cuando se la comparó con una tinta hecha de una dispersión de la que se había omitido el componente poliuretánico.

Ejemplo 2

30. Se hicieron reaccionar entre sí 1 mol de isocianato de 2,4-tolileno y 2 moles de alcohol oleílilo de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 A).

El estabilizador uretánico así producido se dispersó

419511

10



luego en un disolvente hidrocarbúrico alifático como el descrito en el Ejemplo 1 B):

Ejemplo 3

5. Se sometieron a reflujo en acetona durante 4 horas 2 moles de diisocianato de 2,4-tolileno, 1 mol de hexan-1,6-diol y 2 moles de dodecifenol. Luego se excluyó el disolvente por destilación.

10. El estabilizador uretánico así producido se dispersó a continuación en un disolvente hidrocarbúrico alifático de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 B).

Ejemplo 4

Se hicieron reaccionar entre sí, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, 2 moles de isocianato de 2,4-tolileno, 1 mol de etilenglicol y 2 moles de alcohol oleílico.

15. El estabilizador uretánico así obtenido se dispersó luego en disolvente de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 B), pero utilizando como disolvente espíritu blanco.

Ejemplos 5 a 16

20. A) Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, se hicieron reaccionar 2 moles de diisocianato de 2,4-tolileno, 1 mol de monooleato de glicerol y 2 moles de una mezcla de fenol isomérico meta-C<sub>15</sub>-alcadienil-substituido.

25. B) En molino de bolas, se molturó por 22 horas una mezcla de 10,0 partes en peso del estabilizador uretánico obtenido en el Ejemplo 5, A), 20 partes en peso de beta-ftalocianina cúprica (pigmento azul 15.3 del C.I.) y 70,0 partes en peso de una mezcla 80:20 de disolvente hidrocarbúrico alifático de 90 a 105° C de intervalo de destilación y tolueno.  
30. Se obtuvo una dispersión fluida, bien desfloculada.



419511

Se repitió este procedimiento general, pero variando el tipo y/o la proporción de los reactivos. Las diversas combinaciones de reactivos que se usaron están expuestas en la tabla que sigue.

Ej.	Número de moles de diisocianato de 2,4-tolileno	Número de moles y tipo de fenol	Número de moles y tipo de alcohol	Número de moles y tipo de poliuretano
6	1	2 x p-alquilo de $C_8H_{17}$ -fenol	ninguno	ninguno
7	1	2 x p-alquilo de $C_9H_{19}$ -fenol	"	"
8	1	2 x fenol sustituido del Ejemplo 5, A)	"	"
9	1	2 x p-alquilo de $C_{12}H_{25}$ -fenol	"	"
10	1	2 x alquilo de $C_{18}H_{38}$ -fenol (promedio)	"	"
11	2	2 x fenol sustituido del Ejemplo 5, A)	"	1 x hexan-1,6-di
12	2	2 x fenol sustituido del Ejemplo 5, A)	"	1 x etilenglicol
13	3	2 x fenol sustituido del Ejemplo 5, A)	"	2 x monooleato de glicerol
14	3	3 x fenol sustituido del Ejemplo 5, A)	"	1 x glicerol
15	2	ninguno	2 x alcohol oleico	1 x neopentilglicol
16	2	1 x fenol sustituido del Ejemplo 5, A)	1 x alcohol oleico	1 x etilenglicol

Ejemplo 17

20.

En una mezcladora interna para trabajos duros se mezclaron 67 partes en peso de una ftalocianina cúprica de forma alfa, parcialmente clorada (pigmento azul 15,1 del C.I.), que se hallaba en forma de una torta de prensa que contenía 50 partes en peso de pigmento seco, 15 partes en peso del es-



419511

- tabilizador uretánico producido según el Ejemplo 4 y 50 volúmenes de espíritu blanco, hasta que el pigmento se hubo dispersado en el espíritu blanco dejando una capa acuosa incolora. Luego se apartó la capa acuosa y se prosiguió la mixturación hasta obtener una dispersión fina de pigmento en espíritu blanco.
- 5.

- Se añadieron a la dispersión de pigmento, con molidura, 208 volúmenes de espíritu blanco, lo que dio una suspensión de pigmento fluida y bien desfloculada. Esta suspensión resultó apropiada para mezclar con una pintura blanca (por ejemplo, una resina larga de aceite y alquida disuelta en espíritu blanco y pigmentada con dióxido de titanio) a fin de obtener una pintura de gran vigor.
- 10.

Ejemplo 18

15. Se suspendieron en 500 volúmenes de acetona 50 partes en peso de pigmento de ftalocianina cúprica de forma beta (pigmento azul 15,3 del C.I.). Se añadieron 20 partes en peso del estabilizador uretánico descrito en el Ejemplo 12 y se sometió toda la mezcla a reflujo con agitación por 4 horas. Luego se añadieron despacio 500 partes en peso de agua, mientras se excluía la acetona por destilación aceotrópica. Se filtró la suspensión resultante y se secó la torta del filtro a 60° C, lo que dio una mezcla íntima, seca, de ftalocianina cúprica y estabilizador uretánico.
- 20.

25. 10 partes en peso de esta mezcla se dispersaron en 52,5 partes en peso de una mezcla 40:60 (peso/peso) de tolueno y un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105° C. La dispersión fluida así formada resultó apta para la coloración de tintas de rotograbado.

30.

Ejemplo 19

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 18, pero en vez de usar el estabilizador uretánico preformado del Ejemplo

419511

10



12, se añadieron a la mezcla reaccional los materiales de partida para el estabilizador, a fin de que el uretano se formara in situ.

Ejemplo 20

5. Se suspendieron en 125 partes en peso de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105°C 50 partes en peso de pigmento de ftalocianina cúprica de la forma beta, junto con cantidades de los materiales de partida para el estabilizador uretánico del Ejemplo 13 suficientes para que se formaran 20 partes en peso del estabilizador uretánico. Se agitó toda la mezcla a la temperatura del ambiente por 2 horas y luego se la sometió a reflujo por 4 horas, con el fin de asegurar la formación del estabilizador uretánico. A continuación se molió la mezcla en molino de bolas por 22 horas, para producir una dispersión fluida y bien desfloculada.
- 10.
- 15.

- Se repitió el procedimiento anterior, pero añadiendo al molino de bolas los materiales de partida para el estabilizador uretánico en lugar de la mezcla reaccional inicial, con lo cual el uretano se formó durante la fase de dispersión del pigmento.
- 20.

Ejemplo 21

- Se sometieron a reflujo en acetona, por 6 horas, alcohol oleílico y una solución al 75 %, asequible en el comercio, de un poliisocianato alifático polifuncional, provisto de 16 a 17 % de grupos NCO, en una mezcla 1:1 (peso/peso) de acetato de etilenglicol/xileno, en proporciones respectivas suficientes para proporcionar una relación molar 1:1 de grupos de hidroxilo/grupos de isocianato. Luego se excluyeron los disolventes.
- 25.
- 30.

Moliendo conjuntamente en molino de bolas 3 partes en peso del estabilizador uretánico así producido 30 partes

419511 = 14 =



en peso de pigmento (pigmento amarillo 12 del C.I.) y 67 partes en peso de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105° C, se produjo una suspensión fluida, apta para colorear cintas de rotograbado.

5.

Ejemplo 22

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 21, salvo que el material de partida usado para el isocianato fue una solución al 75 %, asequible en el comercio, de poliisocianatos aromáticos, polifuncionales provistos de 13 % de grupos NCO, en acetato de etilo.

10.

Ejemplo 23

Se sometieron a reflujo durante 6 horas en solución acetónica 2 moles de diisocianato de hexametileno, 1 mol de hexan-1,6-diol y 2 moles de alcohol oleílico y luego se excluyó el disolvente.

15.

Moliendo en molino de bolas 3 partes en peso del uretano así producido, 30 partes en peso de pigmento (pigmento amarillo 12 del C.I.) y 67 partes en peso de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105° C, se obtuvo una dispersión fluida.

20.

Ejemplo 24

Se sometieron a reflujo durante 4 horas en solución toluénica 2 moles de diisocianato de 2,4-tolileno, 1 mol de bis-fenol A y 2 moles del fenol substituido que se utilizó en el Ejemplo 5, A), y luego se excluyó el disolvente.

25.

Moliendo en molino de bolas 20 partes en peso de ftalocianina cúprica de la forma beta (pigmento azul 15,3 del C.I.), 10 partes en peso del uretano producido tal como se ha expuesto antes y 70 partes en peso de espíritu blanco, se produjo una dispersión fluida.

30.

419511

= 15 =



Ejemplo 25

5. Se sometieron a reflujo durante 6 horas en disolvente acetónico 2 moles de diisocianato de 2,4-tolileno, 1 mol de etilenglicol y 2 moles de p-octil-fenol y luego se excluyó el disolvente.

10. Moliendo en molino de bolas 15 partes en peso de ftalocianina cúprica (pigmento azul 15,3 del C.I.) 7,5 partes en peso del uretano producido tal como se ha expuesto antes y 77,5 partes en peso de tolueno, se produjo una dispersión fluida.

Ejemplo 26

15. Se añadió despacio 1 mol de ácido oxálico a 2 moles de diisocianato de 2,4-tolileno en acetona en reflujo y se sometió la mezcla a reflujo por 2 horas más, una vez terminada la adición del ácido oxálico. Se agregaron 2 moles de alcohol oleílico y se prosiguió el reflujo de la mezcla por 2 horas todavía. Luego se excluyó el disolvente.

20. Moliendo en molino de bolas 5 partes en peso de la combinación de uretano/amida así formada, 15 partes en peso de ftalocianina cúprica de la forma beta (pigmento azul 15,3 del C.I.), 56 partes en peso de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105° C y 24 partes en peso de tolueno se produjo una dispersión fluida.

Ejemplo 27

25. Se sometieron a reflujo en solución acetónica, durante 8 horas, 1 mol de isocianato de 2,4-tolileno y 2 moles de p-alfa,alfa-dimetilbencilfenol y luego se excluyó el disolvente.

30. Moliendo 7,5 partes en peso del uretano así formado, 15 partes en peso de ftalocianina cúprica de la forma beta (pigmento azul 15.3 del C.I.), 38,75 partes en peso de to-

419511

107



luego y 38,75 partes en peso de un disolvente hidrocarburo alifático con intervalo de destilación de 90 a 105° C, se formó una dispersión fluida.

Ejemplo 28

5. Se sometieron a reflujo en solución acetónica, durante 6 horas, 1 mol de monoetanolamina, 2 moles de alcohol oleílico y 2 moles de diisocianato de 2,4-tolileno y luego se excluyó el disolvente. Moliendo 10 partes en peso del uretano así producido, 25 partes en peso de pigmento (pigmento amarillo 12 del C.I.) y 65 partes en peso de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105° C, se produjo una dispersión fluida.

Ejemplo 29

15. Moliendo en molino de bolas una mezcla constituida por:
- 25 partes en peso de pigmento rojo 57 del C.I.,
  - 6,25 partes en peso del estabilizador del Ejemplo 15,
  - 6,25 partes en peso de una resina fenólica modificada y
  - 62,5 partes en peso de una mezcla 80:20 (peso/peso)
20. de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105° C y tolueno, se obtuvo una dispersión fluida, apta para la coloración de tintas de grabado.

Ejemplo 30

25. Se calentó en reflujo una mezcla constituida por:
- 18,6 partes en peso de etilenglicol,
  - 53,6 partes en peso de alcohol oleílico y
  - 35,5 partes en peso de metiletilcetona
30. y, mientras se mantenían las condiciones de reflujo se añadieron, en el curso de 1 hora,
- 69,6 partes en peso de diisocianato de 2,4-tolueno.

419511



Cuando todo el isocianato estuvo añadido, se calentó la mezcla en condiciones de reflujo por 8 horas más y luego se la enfrió y se le añadieron 35,5 partes en peso de tolueno.

5. El producto resultó una dispersión, al 50 % de materia sólida, de un estabilizador según el invento en una mezcla 1:1 de tolueno y metiletilcetona.

Ejemplo 31

10. Agitando, se añadieron 55 partes en peso de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105° C a 20 partes del producto del Ejemplo 30. A la mezcla agitada de estabilizador y disolvente, se añadieron en el curso de 1 hora 25 partes en peso de una mezcla 95:5 (peso/peso) de ftalocianina cúprica y resina hidrogenada (preparada por molturación en molino de bolas de ftalocianina cúprica bruta y resina hidrogenada) y luego se calentó por 6 horas en condiciones de reflujo la mezcla total, se la enfrió y se la pasó a un molino de bolas. Después de moler por 16 horas, se obtuvo una dispersión fluida, apta para proporcionar tintas de grabado de gran vigor.
- 15.
- 20.

Ejemplo 32

25. Se destiló fraccionadamente el producto del Ejemplo 30, lo que dio una dispersión en tolueno al 66,7 % de materia sólida. Reducida ésta con un disolvente hidrocarbúrico alifático de intervalo de destilación 90 a 105° C, se obtuvo una suspensión, al 50 % de materia sólida, en un disolvente mixto 1:1 de tolueno e hidrocarburo alifático.

30. Se depositaron en un molino de bolas 20 partes en peso de esta suspensión, 5 partes en peso de n-propanol, 45 partes en peso de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalos de ebullición de 90 a 105° C y 30 partes en peso de la mezcla molida de ftalocianina cúprica y resina hidrox

419511

= 18 =



genada que se ha descrito en el Ejemplo 31. Moliendo durante 32 horas a 50° C, se obtuvo una dispersión fluida, apta para preparar tintas de grabado de gran intensidad colorística.

5.

Ejemplo 33

Se molieron en molino de bolas durante 16 horas:

- 25 partes de pigmento de negro de humo (pigmento negro 7 del C.I.),
- 12,5 partes del uretano del Ejemplo 5, A),
- 10. 6 partes de un resinato de cinc y calcio y
- 56,5 partes de una mezcla 3:2 de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105°C y tolueno,

15. lo que produjo una dispersión fluida apta para la coloración de tintas de grabado.

Ejemplo 34

Se añadieron:

- 34,8 partes de diisocianato de 2,4-tolueno a una mezcla en reflujo de
- 20. 6,2 partes de etilenglicol
- 7,4 partes de n-butanol y
- 26,8 partes de alcohol oleílico en
- 75,2 partes de metiletilcetona,
- en el curso de 1/2 hora.

25. Se sometió la mezcla a reflujo por 12 horas más y luego se excluyó la metiletilcetona.

Moliendo en molino de bolas:

- 10 partes del producto seco,
- 20 partes del pigmento rojo 166 del C.I. (un pigmento azoico de condensación) y
- 30. 70 partes de espíritu blanco,



419511

se obtuvo una dispersión fluida apta para reducir una pintura a base de espíritu blanco y alquida-aceite largo.

Ejemplo 35

Se molieron durante 24 horas en molino de bolas:

5.        50    partes de la modificación rutilo del pigmento de dióxido de titanio (Tioxide R-CH2, pigmento blanco 6 del C.I.),  
          15    partes del uretano del Ejemplo 34 y  
          35    partes de espíritu blanco,  
10.        lo que dió una dispersión fluida.

Ejemplo 36

A) Se sometieron a reflujo

- 80,4    partes de alcohol oleílico,  
          72,7    partes de alcohol cetílico y  
15.        18,6    partes de etilenglicol en  
          260    partes de metiletilcetona  
y se añadieron, en el curso de 1/2 hora,  
          104,4    partes de 2,4-diisocianato de tolueno.

20.        Se mantuvo el reflujo por 12 horas más y se excluyó el disolvente.

B) Se molieron en molino de bolas durante 24 horas.

- 25    partes de pigmento de ftalocianina cúprica de la forma beta (pigmento azul 15.3 del C.I.),  
          12,5    partes del uretano del Ejemplo 36, A) y  
25.        62,5    partes de un disolvente hidrocarbúrico alifático con intervalo de destilación de 90 a 105°C,

lo que dió una dispersión fluida.

419511

= 20 =

~~419551~~

419.511



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 46746/72 depositada el 11 de Octubre de 1972 y completada el

5.

1.- Un procedimiento para preparar una dispersión de sólido en líquido resistente a la floculación, caracterizado por combinarse íntimamente 10 a 60 % en peso, respecto al peso total de la dispersión de un material sólido en partículas, con un disolvente orgánico y con 5 % a 200 % en peso, respecto al sólido en partículas contenido en la dispersión, de un componente estabilizador constituido por un material que contenga grupos solubles en el disolvente orgánico y que presente más de un grupo uretánico y carezca de proporción importante de grupos amínicos básicos.

10.

15.

2.- Un procedimiento, como el definido en la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente la dispersión es una dispersión pigmentaria y la combinación se efectúa por una de las técnicas siguientes:

20.

- a) molturación en molino de bolas de la composición, pigmento, disolvente orgánico y estabilizador, por un período prolongado;
- b) adición del estabilizador durante el tratamiento del pigmento con un disolvente, exclusión de este disolvente y luego dispersión de la combinación del pigmento y estabilizador en otro disolvente;
- c) arrastre del pigmento a partir de la torta de prensa acuosa por medio de un disolvente y luego adición del estabilizador en esta fase.
- d) incorporación del estabilizador durante la molturación con sal del pigmento bruto para darle forma pig-

25.

30.

A handwritten signature in dark ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

419511

= 21 =

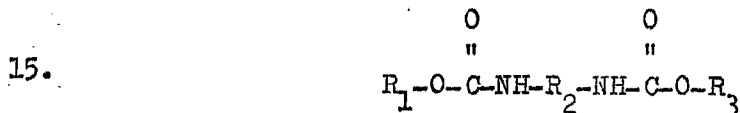
~~419551~~  
419.511

mentaria y dispersión consecutiva en un disolvente del pigmento así obtenido,

5. e) preparación in situ del estabilizador a partir de sus materiales de partida, durante el tratamiento del pigmento según cualquiera de las operaciones a), b), c) y d).

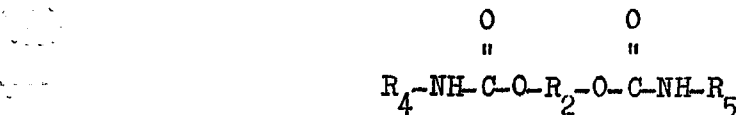
10. 3.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que el disolvente orgánico es un hidrocarburo alifático compatible con los sistemas de tintas para grabados y los sistemas de pinturas.

4.- Un procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el estabilizador uretánico tiene la fórmula



donde

20.  $\text{R}_2$  es un radical orgánico de puente y  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_3$  se derivan de compuestos monohidroxílicos, o bien tiene la fórmula



donde

25.  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  se derivan de compuestos de monoisocianato.

30. 5.- Un procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado en que de un modo particular, en el estabilizador uretánico según la fórmula de la reivindicación 4,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  son iguales o diferentes y cada uno representa un radical alquílico o cicloalquílico de 2 a 22 átomos de carbono, un radical aralquílico de 7 a 40 átomos de carbono o un radical arílico de 6 a 20 átomos de carbono y en la que  $\text{R}_2$  es un radical alquilénico de 2 a 20 átomos de

419511

= 22 =

~~419551~~

419511



carbono, un radical arilénico de 6 a 20 átomos de carbono o un radical aralquilénico de 7 a 40 átomos de carbono.

5. 6.- Un procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado en que más especialmente en el estabilizador uretánico descrito,  $R_2$  es un radical polifuncional que contiene grupos de uretano, de éter, de éster, de urea, de amida, de hidantoína, de alquilo, de cicloalquilo, de aralquilo o de alquilo.

10. 7.- Un procedimiento, como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que el estabilizador es una composición compleja de productos derivados de la reacción de un poliisocianato y un compuesto hidroxílico.

15. 8.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 7, en que el poliisocianato es el diisocianato de 2,4-tolileno.

20. 9.- Un procedimiento, como se define en la reivindicación 7, en que el compuesto hidroxílico es p-alquilo de  $C_7$ - $C_{18}$ -fenoles mixtos, etilenglicol, p-alquilo de  $C_{15}$  fenol, monoato de glicerol, alcohol oleílico o neopentilglicol o mezclas respectivas.

10.- Un procedimiento para preparar una dispersión de sólido en líquido resistente a la floculación.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Octubre de 1973

p.a. JAIME ISERN

P. P.

Firmado: FELIPE PRIETO

mpc.