

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 584**

51 Int. Cl.:  
**C09D 7/02** (2006.01)  
**C09D 11/00** (2006.01)  
**C09B 67/00** (2006.01)  
**C09D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09777259 .4**  
96 Fecha de presentación: **17.07.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2315814**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2011**

54 Título: **Formulaciones pigmentarias secas con aditivos no iónicos**

30 Prioridad:  
**16.08.2008 DE 102008038070**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.04.2012**

73 Titular/es:  
**Clariant Finance (BVI) Limited**  
**Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:  
**FECHNER, Björn;**  
**SCHAEFER, Carsten;**  
**WÖRNDLE, Alexander y**  
**BECK, Dietmar**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 379 584 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Formulaciones pigmentarias secas con aditivos no iónicos

Son objeto del presente invento unas formulaciones pigmentarias secas, que contienen unos polímeros no iónicos de nuevo tipo como agentes dispersivos, así como su utilización para la tinción de materiales naturales y sintéticos.

5 Una nueva tendencia es la de ofrecer formulaciones pigmentarias secas que sean compatibles universalmente. Éstas se producen mediante desecación de dispersiones líquidas. Para el dispersamiento de pigmentos en un medio líquido se necesitan usualmente agentes dispersivos. Estos agentes dispersivos, apoyados mediante agentes tensioactivos apropiados, también denominados agentes humectantes, favorecen como agentes con actividad superficial la humectación de los pigmentos que se han de dispersar y facilitan la rotura de aglomerados y conglomerados en el caso de la producción de la dispersión pigmentaria, lo cual por regla general se realiza con ayuda de una molienda. Los agentes dispersivos pueden ser de estructura aniónica, catiónica, anfótera o neutra. Ellos pueden ser de naturaleza de bajo peso molecular o pueden constituir polímeros de peso molecular más alto, que forman una arquitectura dispuesta de manera estadística, alternante, a modo de bloques, a modo de peine o en forma de estrella de los monómeros polimerizados. Tienen una importancia comercial especial los agentes dispersivos por ejemplo para el dispersamiento de pigmentos en el caso de la producción de concentrados pigmentarios, que se utilizan para teñir pinturas en dispersión y al barniz, pinturas en general, materiales de revestimiento y tintas de impresión, así como para la tinción de papel, cartonajes y materiales textiles. Con el fin de servir al mercado y a su tendencia hacia formulaciones secas, en los últimos tiempos se han buscado agentes dispersivos y aditivos que, después de un proceso de desecación de la dispersión líquida, aseguren una rápida disolución del polvo o granulado seco en el medio de aplicación. Para esto pueden adecuarse unos polímeros en forma de peine. Los polímeros en forma de peine se preparan en la mayor parte de los casos mediando utilización de unos macromonómeros constituidos sobre la base de monoésteres de ácidos (met)acrílicos como comonómeros y se diferencian de otros agentes dispersivos poliméricos en el hecho de que ellos tienen una estructura claramente ordenada, puesto que la hidrofobia y la hidrofilia o respectivamente la polaridad se pueden repartir en las cadenas principales y en las cadenas laterales.

En el documento de patente europea EP 1 293 523 se describe un agente dispersivo, que es un polímero, que tiene un peso molecular medio ponderado (Mw) de aproximadamente 5.000 a 100.000 y comprende de 20 a 80 % en peso de una cadena principal hidrófila y de 80 a 20 % en peso de cadenas laterales macromonoméricas. La cadena principal se compone, referido al peso de esta cadena principal, en un 70 a 98 % en peso de monómeros etilénicamente insaturados, polimerizados, que no contienen ningún grupo carboxilo, así como en un 2 a 30 % en peso de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados que llevan un grupo carboxilo, estando neutralizado por lo menos un 10 % de los grupos carboxilo con una amina o con una base inorgánica. La cadena principal tiene, en comparación con las cadenas laterales, propiedades hidrófilas. Las cadenas laterales se componen de macromonómeros de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados.

En el documento EP 1 081 169 se describen unos polímeros ramificados, que se derivan de la siguiente mezcla de monómeros:

- (A) de 60 a 93 % en peso de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado,
- (B) de 2 a 25 % en peso de por lo menos un macromonómero etilénicamente insaturado con un peso molecular de 1.000 a 20.000, y
- (C) de 5 a 25 % en peso de por lo menos un derivado de imidazol polimerizable.

El documento EP 1 562 696 describe unos agentes dispersivos poliméricos producidos en una polimerización en emulsión acuosa, que se sintetizan con unos macromonómeros, que se componen de mono(met)acrilatos de poli(alquilenglicoles). La cadena principal del polímero debe de contener monómeros etilénicamente insaturados con por lo menos un grupo amino.

En el documento de patente alemana DE 10 2005 019 384 se describen unos polímeros en forma de peine, que se sintetizan a partir de monómeros etilénicamente insaturados, tales como (met)acrilatos de alquilo y (met)acrilatos de arilo, en combinación con un mono(met)acrilato de poli(etilenglicol) puro, y se utilizan como agentes dispersivos.

El documento EP 1 323 789 describe unos polímeros en forma de peine, que contienen eslabones de mono(met)acrilatos de poli(óxidos de alquileo), pero no son solubles en agua. La meta es producir tintas acuosas. Análogamente a éste se presenta el documento EP 1 491 598, que contiene eslabones de mono(met)acrilatos de poli(óxidos de alquileo) y monómeros que forman sales, y los polímeros se utilizan para tintas acuosas.

Las patentes señaladas describen el estado de la técnica para poner a disposición como agentes dispersivos unos polímeros en forma de peine o que forman bloques. Los polvos o granulados que resultan por medio de la desecación, sin embargo, son fácilmente incorporables por agitación o bien solamente en un sistema acuoso o

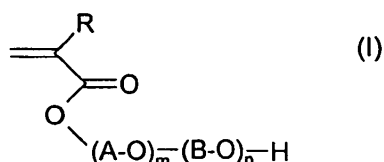
solamente en un sistema que contiene disolventes. Ningún invento que se haya descrito hasta ahora está en situación de mostrar unos agentes dispersivos, que estabilicen bien a las dispersiones pigmentarias acuosas, pudiendo las dispersiones, a continuación, ser secadas de buena manera, por ejemplo mediante una desecación por atomización, y de esta manera proporcionan un polvo o granulado, que es fácilmente incorporable por agitación en sistemas acuosos y en sistemas que contienen disolventes, con un desarrollo rápido y alto de fuerza cromática. La ventaja decisiva es aquí la dispersabilidad universal del polvo o granulado en sistemas acuosos y en sistemas que contienen disolventes.

De modo sorprendente se encontró que unos copolímeros en forma de peine, no iónicos especiales, que se preparan con ayuda de unos macromonómeros a base de monoésteres de ácidos (met)acrílicos de poli(etilenglicol)/poli(propilenglicol), que cumplen la misión descrita, es decir la de constituir unas formulaciones pigmentarias secas que cumplan el requisito de una dispersabilidad universal. Por el concepto de "seco" se entiende un polvo o un granulado capaz de corrimiento.

Son objeto del presente invento unas formulaciones pigmentarias, que contienen

- (i) por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
- (ii) un agente dispersivo, obtenible por polimerización de los monómeros [A], [B], [C] y [D], siendo

[A] un monómero de la fórmula (I)



realizándose que

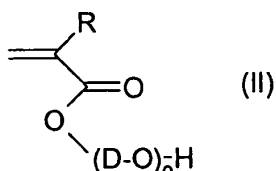
$(\text{A-O})_m$  representa unidades de óxido de propileno y  $(\text{B-O})_n$  representa unidades de óxido de etileno, o  $(\text{A-O})_m$  representa unidades de óxido de etileno y  $(\text{B-O})_n$  representa unidades de óxido de propileno, siendo la proporción molar de las unidades de óxido de etileno de 50 a 98 %, en particular de 60 a 95 %, de manera especialmente preferida de 70 a 95 %, referida a la suma (100 %) de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno;

**R** representa hidrógeno o metilo,

**m** es un número de 1 a 500, de manera preferida de 1 a 50,

**n** es un número de 1 a 500, de manera preferida de 1 a 50, siendo la suma de **m** + **n** igual a 2 hasta 1.000;

[B] es un monómero de la fórmula (II),



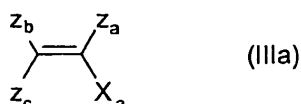
realizándose que

**D** representa un alquileo de  $\text{C}_3$  y

**R** representa hidrógeno o metilo,

**o** es un número de 2 a 500, de manera preferida de 2 a 100, en particular de 2 a 50, de manera especialmente preferida de 5 a 25;

[C] es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo aromático; y se describe mediante la fórmula (IIIa) o (IIIb):



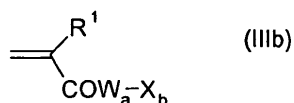
realizándose que

**X<sub>a</sub>** representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios, p.ej. 1, 2 ó 3, heteroátomos N, O y S,

**Z<sub>a</sub>** representa H o alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

**Z<sub>b</sub>** representa H o alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y

**Z<sub>c</sub>** representa H o alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);



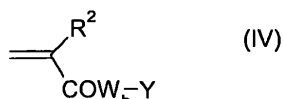
realizándose que

**R<sup>1</sup>** representa hidrógeno o metilo,

**X<sub>b</sub>** representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios, p.ej. 1, 2 ó 3, de los heteroátomos N, O y S,

**W<sub>a</sub>** representa oxígeno o el grupo NH;

[D] es un monómero etilénicamente insaturado que contiene un radical alquilo y se describe mediante la fórmula (IV)



realizándose que

**R<sup>2</sup>** representa hidrógeno o metilo,

**Y** representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, de manera preferida con 6 hasta 30, en particular con 9 hasta 20 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y que puede contener los heteroátomos O, N y/o S y también puede ser insaturado,

**W<sub>b</sub>** representa oxígeno o el grupo NH.

Otros componentes pueden ser:

(iii) agentes humectantes,

(iv) otros agentes tensioactivos y/o agentes dispersivos,

(v) otras sustancias aditivas usuales para la producción de dispersiones pigmentarias acuosas.

Las formulaciones pigmentarias preferidas contienen en el estado seco de 30 a 90 % en peso, por ejemplo de 50 a 85 % en peso, de un componente (i).

Las formulaciones pigmentarias preferidas contienen en el estado seco de 0,1 a 30 % en peso, por ejemplo de 5 a 30 % en peso, de un componente (ii).

Unas formulaciones pigmentarias especialmente preferidas contienen en cuanto al componente

(i) de 60 a 85 % en peso, por ejemplo de 70 a 80 % en peso,

(ii) de 10 a 30 % en peso, por ejemplo de 10 a 25 % en peso,

(iii) de 0 a 10 % en peso, por ejemplo de 0,1 a 2 % en peso,

(iv) de 0 a 20 % en peso, por ejemplo de 1 a 20 % en peso,

(v) de 0 a 20 % en peso, por ejemplo de 1 a 10 % en peso,

en cada caso referido al peso total (como 100 % en peso) de la formulación pigmentaria seca.

En el caso de que estén presentes uno o varios de los componentes (iii), (iv) y (v), la concentración mínima de éstos, independientemente entre sí, es convenientemente de por lo menos 0,01 % en peso, de manera preferida de por lo menos 0,1 % en peso, referido al peso total de la formulación pigmentaria seca.

El componente (i) de la formulación pigmentaria conforme al invento es un pigmento orgánico o inorgánico finamente dividido o una mezcla de diferentes pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El componente (i) puede ser también un colorante, que es soluble en determinados disolventes y tiene un carácter de pigmento en otros disolventes.

Como pigmentos orgánicos entran en consideración pigmentos monoazoicos, disazoicos, azoicos enlacados, de β-naftol, de naftol AS, de bencimidazolona, de condensación disazoicos, pigmentos de compuestos complejos azoicos con metales, y pigmentos policíclicos tales como p.ej., pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioíndigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrolpirrol, o negros de carbono.

De los mencionados pigmentos orgánicos son especialmente apropiados aquellos que para la producción de las formulaciones están lo más finamente divididos que es posible, poseyendo de manera preferida un 95 % y de manera especialmente preferida un 99 % de las partículas de pigmentos un tamaño de partículas ≤ 500 nm.

Como una selección ilustrativa de pigmentos orgánicos especialmente preferidos, se han de citar en este caso pigmentos de negros de carbono, tales como p.ej. negros de carbono de gas o de horno; pigmentos monoazoicos y disazoicos, en particular los pigmentos del Colour Index, Pigment Yellow (amarillo) 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 213, Pigment Yellow 214, Pigment Yellow 219, Pigment

Red (rojo) 38, Pigment Red 144, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 262, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 274, Pigment Orange (anaranjado) 13, Pigment Orange 34 ó Pigment Brown (pardo) 41; pigmentos de  $\beta$ -naftol y naftol AS, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 53:1, Pigment Red 112, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 170, Pigment Red 184, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 210, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 256, Pigment Orange 5, Pigment Orange 38 ó Pigment Brown 1; pigmentos azoicos enlacados y de compuestos complejos azoicos con metales, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 57:1, Pigment Red 257, Pigment Orange 68 ó Pigment Orange 70; pigmentos de bencimidazolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175; Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 194, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 185, Pigment Red 208, Pigment Violet (violeta) 32, Pigment Orange 36, Pigment Orange 62, Pigment Orange 72 ó Pigment Brown 25; pigmentos de isoindolinona e isoindolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 139 ó Pigment Yellow 173; pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Blue (azul) 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 15:6, Pigment Blue 16, Pigment Green (verde) 7 ó Pigment Green 36; pigmentos de antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, indantrona, perileno, perinona y tioindigo, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 196, Pigment Red 122, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Red 263, Pigment Blue 60, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23 ó Pigment Orange 43; pigmentos de triarilcarbonio, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 169, Pigment Blue 56 ó Pigment Blue 61; pigmentos de dicetopirrolpirrol, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 264, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Orange 71, Pigment Orange 73 ó Pigment Orange 81.

Además son apropiados unos colorantes enlacados tales como barnices con Ca, Mg, Al de colorantes que contienen grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido carboxílico.

Unos pigmentos inorgánicos apropiados son, por ejemplo, dióxidos de titanio, sulfuros de zinc, óxidos de zinc, óxidos de hierro, magnetitas, óxidos de hierro y manganeso, óxidos de cromo, azul ultramarino, óxidos de níquel o cromo, antimonio y titanio, rutilos de manganeso y titanio, óxidos de cobalto, óxidos mixtos del cobalto y del aluminio; pigmentos de rutilo en fase mixta; sulfuros de los elementos de las tierras raras, espinelas del cobalto con níquel y zinc, espinelas que se basan en hierro y cromo con cobre, zinc así como manganeso, vanadato de bismuto, así como pigmentos en forma de mezclas. En particular se utilizan los pigmentos de Colour Index Pigment Yellow 184, Pigment Yellow 53, Pigment Yellow 42, Pigment Yellow Brown 24, Pigment Red 101, Pigment Blue 28, Pigment Blue 36, Pigment Green 50, Pigment Green 17, Pigment Black 11, Pigment Black 33 así como Pigment White 6. De manera preferida se utilizan también con frecuencia mezclas de pigmentos inorgánicos. Asimismo se utilizan con frecuencia mezclas de pigmentos orgánicos con pigmentos inorgánicos.

En vez de dispersiones pigmentarias se pueden producir también unas dispersiones que, como materiales sólidos, contienen por ejemplo menas finamente divididas naturales, minerales, sales difícilmente solubles o insolubles, partículas de ceras o materiales sintéticos, colorantes, agentes fitoprotectores y agentes plaguicidas, agentes absorbentes de los rayos UV, agentes aclaradores ópticos y agentes estabilizadores de la polimerización.

Los copolímeros (componentes ii) poseen un peso molecular de  $10^3$  g/mol a  $10^9$  g/mol, de manera especialmente preferida de  $10^3$  a  $10^7$  g/mol, de manera particularmente preferida de  $10^3$  a  $10^5$  g/mol. Estos polímeros se pueden preparar mediante una polimerización por radicales de los monómeros [A], [B], [C] y [D] que se han descrito más arriba. El procedimiento para su preparación se describe en el documento de solicitud de patente alemana DE 10 2008 038 072.

Los copolímeros poseen unos usuales grupos situados en los extremos, que resultan mediante la iniciación de la polimerización por radicales o mediante reacciones de transferencia de cadenas o mediante reacciones de rotura de cadenas, por ejemplo un protón, un grupo a base de un agente iniciador por radicales o un grupo que contiene azufre a base de un reactivo de transferencia de cadenas.

En los copolímeros, la proporción molar de los monómeros es de manera preferida de 0,1 a 90 % para el monómero [A], de 0,1 a 90 % para el monómero [B], de 0,1 a 90 % para el monómero [C] y de 0,1 a 90 % para el monómero [D] proporcionando la suma de las proporciones molares un 100 %. De manera especialmente preferida la proporción molar de los monómeros está situada en 0,1 hasta 70 % para el monómero [A], en 10 hasta 80 % para el monómero [B], en 0,1 hasta 50 % para el monómero [C] y en 0,1 hasta 50 % para el monómero [D].

Las unidades de óxidos de alquileo  $(A-O)_m$  y  $(B-O)_n$  del monómero [A] pueden estar dispuestas o bien de manera estadística o bien a modo de bloques, en el caso de una forma preferida de realización.

La suma de las unidades de óxidos de alquileo puede ser en principio de  $n + m =$  de 2 a 1.000, de manera preferida de 2 a 500, en particular de 2 a 100, de manera especialmente preferida de 5 a 50.

A los monómeros [C] pertenecen por ejemplo los ésteres y las amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico siguientes: con radicales fenilo, bencilo, toliilo, 2-fenoxi-etilo, fenetilo.

Otros monómeros [C] son monómeros vinil-aromáticos tales como estireno y sus derivados tales como por ejemplo vinil-tolueno, alfa-metil-estireno. En el caso de la unidad aromática puede tratarse también de grupos heteroaromáticos, tal como p.ej. en el 1-vinil-imidazol.

Unos monómeros [C] especialmente preferidos pueden ser: estireno, 1-vinil-imidazol, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-fenoxi-etilo y metacrilato de fenetilo.

A los monómeros [D] pertenecen por ejemplo los ésteres y las amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico siguientes: con radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, 2-etil-hexilo, 3,3-dimetil-butilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, laurilo, cetilo, estearilo, behenilo, ciclohexilo, trimetil-ciclohexilo, t-butil-ciclohexilo, bornilo, isobornilo, adamantilo, (2,2-dimetil-1-metil)propilo, ciclopentilo, 4-etil-ciclohexilo, 2-etoxi-etilo, tetrahidrofurfurilo y tetrahidropirano.

Unos preferidos monómeros [D] son los ésteres alquílicos o respectivamente alquil-amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico siguientes: con radicales metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etoxi-etilo, miristilo, octadecilo y de manera especialmente preferida 2-etil-hexilo y laurilo.

Como componentes (iii) se utilizan en la mayor parte de los casos unos compuestos catiónicos, aniónicos, anfóteros o no ionógenos, que favorecen la humectación de pigmentos (agentes humectantes, humedecedores), por ejemplo alquil-sulfatos tales como p.ej. un lauril-sulfato, ácido alquil-benceno-sulfónico, productos de alcoxilación de cadena corta tales como p.ej. el alcohol laurílico que ha reaccionado con aproximadamente 5 moles de óxido de etileno o con alquinoles.

Como componentes (iv) de la formulaciones pigmentarias conformes al invento sirven agentes dispersivos y agentes tensioactivos usuales o mezclas de tales sustancias, que se adecuan para la producción de dispersiones pigmentarias acuosas. Usualmente, se utilizan compuestos activos interfacialmente aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos.

Como componentes (v) se emplean por ejemplo agentes espesantes, agentes conservantes, agentes estabilizadores de la viscosidad, agentes auxiliares de molienda y materiales de carga. Otras sustancias aditivas usuales pueden ser agentes contra la sedimentación, agentes protectores frente a la luz (fotoprotectores), agentes antioxidantes, agentes desgasificadores/antiespumantes, agentes reductores de la espuma, agentes antiaglomerantes, así como aditivos que influyen favorablemente sobre la viscosidad y la reología. Como agentes para la regulación de la viscosidad entran en cuestión p.ej. un poli(alcohol vinílico) y derivados de celulosas. Unas resinas así como unos polímeros naturales o artificiales solubles en agua como agentes formadores de películas o respectivamente como agentes aglutinantes para la elevación de la resistencia adhesiva y a la abrasión entran en consideración asimismo. Como agentes reguladores de pH pasan a emplearse ácidos y bases de carácter orgánico o inorgánico. Unas bases orgánicas preferidas son ciertas aminas, tales como p.ej. etanol-amina, dietanol-amina, trietanol-amina, N,N-dimetil-etanol-amina, diisopropil-amina, aminometil-propanol o dimetilaminometil-propanol. Unas bases inorgánicas preferidas son los hidróxidos de sodio, potasio y litio, o amoníaco. Unos componentes (v) pueden ser también grasas y aceites de procedencia vegetal y animal, por ejemplo sebo de bovino, grasa de pepita de palma, grasa de coco, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cacahuete y aceite de ballena, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, aceite de adormidera, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de nabo, aceite de cártamo, aceite de haba de soja, aceite de cardo, aceite de girasol, aceite de arenque y aceite de sardina. También los ácidos grasos saturados e insaturados de orden superior son aditivos habituales, p.ej. ácido palmítico, ácido ciprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido gadoleico, ácido erúxico y ácido ricinoleico, así como sales de éstos.

Es objeto del presente invento también un procedimiento para la producción de las formulaciones pigmentarias conformes al invento, que está caracterizado porque el componente (i) en forma de polvo, de granulado o de torta acuosa de prensa se dispersa en presencia de agua así como de los componentes (ii) y eventualmente (iii), (iv) y (v). De manera preferida, los componentes (ii) y eventualmente uno o varios de los componentes (iii), (iv) y (v) primeramente se mezclan y homogeneizan, luego se introduce con agitación el componente (i) en la mezcla previamente dispuesta, siendo el componente (i) empastado y dispersado previamente. Según sea la dureza de los granos del componente (i), eventualmente a continuación se dispersa finamente o se distribuye finamente mediando agitación con ayuda de un equipo de molienda o de dispersamiento. Para esto se pueden utilizar dispositivos agitadores, dispositivos disolventes (agitadores con dientes de sierra), molinos de rotor y estator, molinos de bolas, molinos de bolas con dispositivo de agitación tales como molinos de arena y de perlas, mezcladores rápidos, equipos amasadores, molinos de rodillos y molinos de perlas de alto rendimiento. El dispersamiento fino o respectivamente la molienda se efectúa hasta llegar a la deseada distribución de tamaños de partículas, y puede efectuarse a unas temperaturas situadas en el intervalo de 0 a 100 °C, convenientemente a una temperatura comprendida entre 10 y 70 °C, de manera preferida a 20 hasta 60 °C. A continuación del dispersamiento fino, se ajusta con agua desionizada a una concentración de aproximadamente 20 % y, con ayuda de un aparato secador

por atomización, la dispersión se seca. Se obtiene un polvo o respectivamente, según sea la elección de los parámetros de desecación, un granulado.

Las formulaciones pigmentarias secas conformes al invento son apropiadas para la pigmentación y la tinción de materiales naturales y sintéticos de todo tipo, en particular de pinturas acuosas, pinturas en dispersión y al barniz (barnices en dispersión) y barnices que contienen disolventes.

Además, las formulaciones pigmentarias conformes al invento son apropiadas para la tinción de materiales macromoleculares de todo tipo, p.ej. de materiales fibrosos naturales y sintéticos, de manera preferida de fibras celulósicas, también para la tinción o coloración en masa de papel así como para la tinción o coloración de materiales estratificados. Otros usos son la producción de tintas de impresión, en este contexto por ejemplo tintas para la estampación de materiales textiles, para la impresión por flexografía, para la impresión decorativa o para la impresión por huecograbado, tintas para papeles pintados, barnices diluibles con agua, sistemas protectores de la madera, tinciones en hilatura de viscosa, barnices, también barnices en polvo, tripas para embutidos, simientes, agentes fertilizantes, vidrio, en particular botellas de vidrio, así como para la tinción en masa de tejas para tejados, para la tinción de revoques, hormigón, mordientes de madera, minas para lápices de colores, rotuladores de fibras, ceras, parafinas, tintas chinas, pastas para bolígrafos, gredas, agentes de lavado y limpieza, agentes para el cuidado y la limpieza de los zapatos, productos de látex, agentes abrasivos, así como para la tinción de materiales sintéticos o respectivamente de materiales de alto peso molecular. Unos materiales orgánicos de alto peso molecular son, por ejemplo, éteres y ésteres de celulosas, tales como una etil-celulosa, una nitro-celulosa, un acetato de celulosa o un butirato de celulosa, resinas naturales o resinas artificiales, tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, p.ej. aminoplastos, en particular resinas de formaldehído con urea y con melamina, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas, tales como un poliestireno, un poli(cloruro de vinilo), un polietileno, un polipropileno, un poli(acrilonitrilo), poli(ésteres de ácido acrílico), poliamidas, poliuretanos o poliésteres, caucho vulcanizado, caseína, latexes, siliconas, resinas de siliconas, individualmente o en mezcla.

Además, las formulaciones pigmentarias conformes al invento son apropiadas para la producción de tintas de impresión para el empleo en todas las convencionales impresoras por chorros de tinta (en inglés ink-jet), en particular para las que se basan en el procedimiento de chorros de burbujas (en inglés bubble-jet), o piezoeléctrico. Con estas tintas de impresión se pueden imprimir o estampar papeles, así como materiales fibrosos naturales y sintéticos, láminas y materiales sintéticos. Además, las formulaciones pigmentarias conformes al invento pueden ser utilizadas para la impresión o estampación de los más diferentes tipos de materiales de substratos revestidos o no revestidos, así p.ej. para la impresión o estampación de cartulina, cartón, madera y materiales de madera, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales cerámicos, vidrios, fibras de vidrio y de materiales cerámicos, materiales inorgánicos, hormigón, cuero, alimentos, cosméticos, piel y cabellos. El material de substrato puede estar estructurado en este caso extendido de modo plano bidimensionalmente o en el espacio, es decir tridimensionalmente, y puede ser impreso, estampado o revestido tanto de modo total como solo parcialmente.

Las formulaciones pigmentarias conformes al invento son apropiadas además como agentes colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos tales como p.ej. tóneres en polvo de un solo componente o de dos componentes (también denominados reveladores de un solo componente o de dos componentes), tóneres magnéticos, tóneres líquidos, tóneres de látex, tóneres de polimerización así como tóneres especiales.

Además, las formulaciones pigmentarias conformes al invento son apropiadas como agentes colorantes en tintas, preferiblemente en tintas para la impresión por chorros de tinta, tales como p.ej. sobre una base acuosa o no acuosa ("Solvent Based" = basada en disolventes), tintas en microemulsión, tintas endurecibles por rayos UV, así como en aquellas tintas que funcionan según el procedimiento de fusión en caliente (Hot-Melt).

Además, las formulaciones pigmentarias conformes al invento se pueden emplear también como agentes colorantes para filtros cromáticos ("Color Filter"), para presentadores visuales o pantallas de panel plano, en inglés "Flat Panel Displays", para la generación de color tanto para la aditiva como también para la subtractiva, y además para foto-reservas (en inglés "Photo-Resists"), así como en calidad de agentes colorantes para tintas electrónicas (en inglés "Electronic Inks" o respectivamente "e-inks") o para papel electrónico (en inglés "Electronic Paper" o respectivamente "e-paper").

Producción de los agentes dispersivos copoliméricos (ii):

Prescripción de síntesis:

En un matraz con un dispositivo agitador, un refrigerante de reflujo, un termómetro interno y una disposición para la introducción de nitrógeno se disponen previamente el monómero A, el monómero B, el monómero C, el monómero D y el agente regulador del peso molecular en disolventes mediante introducción de nitrógeno, en las partes en peso que se indican en la Tabla siguiente. Luego la temperatura se lleva a 80 °C mediando agitación y en el transcurso de una hora se añade dosificadamente una solución del agente iniciador. Se sigue agitando todavía durante 2 horas a esta temperatura, y luego se elimina el disolvente en vacío.

Las dos Tablas siguientes contienen ejemplos de síntesis análogos a la prescripción de síntesis anterior.

ES 2 379 584 T3

Ejemplo nº		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Monómero [A]	Poliglicol 1						143,8			243,2	15,9
	Poliglicol 2	137,3			106,9						
	Poliglicol 3			93,0				242,5			
	Poliglicol 4		0,4			154,0			339,1		
Monómero [B]	Poliglicol 6	183,1	277,8	186,0	285,0	231,0	102,7	121,3	56,5	69,5	227,3
Monómero [C]	1-Vinil-imidazol		13,1						0,4		
	Estireno	19,0				8,0					
	Metacrilato de bencilo			0,4			72,3				
	Metacrilato de fenetilo				0,4					66,0	
	Metacrilato de 2-fenoxi-etilo							0,4			93,6
Monómero [D]	Metacrilato de 2-etil-hexilo			110,5							
	Metacrilato de laurilo	46,5					52,2				
	Metacrilato de estearilo		94,2		0,4				0,4		
	Metacrilato de isobornilo					0,4		26,9			
	Éster vinílico de ácido neodecanoico									0,4	45,0
Iniciador	AMBN	7,0		8,0	4,1			4,7	2,2	10,7	9,2
	Peróxido de dibenzilo		8,4			5,6	16,2				
Regulador	Dodecanotiol	7,0	6,6		4,1		12,6	4,6	2,1	10,6	9,1
	Etilmercaptano			2,4		1,3					
Disolvente	Metiletilcetona					600			600		
	Metilisobuticetona		600							600	600
	Isopropanol	600		600	600		600	600			
	Mw del polímero obtenido	9.800	14.200	13.500	17.100	20.500	16.000	18.900	17.700	11.300	19.000



## ES 2 379 584 T3

Ejemplo nº		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Monómero [A]	Poliglicol 1						155,4			212,7	57,3
	Poliglicol 2	195,5			199,0						
	Poliglicol 3			66,9				324,7			
	Poliglicol 4		0,4			245,6			373,4		
Monómero [B]	Poliglicol 5	91,2	177,2	117,0	185,8	129,5	77,7	28,4	21,8	108,3	114,7
	1-Vinil-imidazol		23,8						0,4		
Monómero [C]	Estireno	27,1		0,4		12,8					
	Metacrilato de bencilo						78,2				
	Metacrilato de fenilo							0,4		57,7	
	Metacrilato de 2-fenoxi-etilo				0,4				0,4		135,0
Monómero [D]	Metacrilato de 2-etil-hexilo			198,6							
	Metacrilato de laurilo	66,2					56,4			0,4	
	Metacrilato de estearilo		171,6			0,4					
	Metacrilato de isobornilo				0,4			36,0			
Iniciador	Éster vinílico de ácido neodecanoico								0,4		64,9
	AMBN	10,0		13,5	7,6			5,5	2,4	11,7	14,2
	Peróxido de dibenzoilo		15,3			9,0	17,5				
Regulador	Dodecanotiol	9,9	12,0		7,6		14,8	5,4	2,4	11,5	14,0
	Etilmercaptano			4,1		2,2					
Disolvente	Metiletilcetona					600			600		
	Metilisobuticetona		600							600	600
	Isopropanol	600		600	600		600	600			
Mw del polímero obtenido		7.100	5.200	14.900	9.500	17.100	12.600	22.800	16000	9.300	6.400

### Composición del monómero [A]

- 5 Poliglicol 1 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol), (fórmula (I), m = 2, n = 3-4; (A-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , (B-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , masa molecular aproximadamente 350 g/mol
- Poliglicol 2 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol), (fórmula (I), m = 2, n = 12-13; (A-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , (B-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , masa molecular aproximadamente 750 g/mol
- 10 Poliglicol 3 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol), (fórmula (I), m = 2, n = 17-19; (A-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , (B-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , masa molecular aproximadamente 1.000 g/mol
- 15 Poliglicol 4 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol), (fórmula (I), m = 2, n = 40-42; (A-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , (B-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , masa molecular aproximadamente 2.000 g/mol

### Composición del monómero [B]

- Poliglicol 5 monoéster de ácido metacrílico de poli(propilenglicol), (fórmula (II), o = 4-5; (D-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , masa molecular aproximadamente 350 g/mol
- 20 Poliglicol 6 monoéster de ácido metacrílico de poli(propilenglicol), (fórmula (II), o = 15-16; (D-O) corresponde a  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ , masa molecular aproximadamente 1.000 g/mol

AMBN = 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo).

Producción de una formulación pigmentaria:

El pigmento, ya sea en la forma de polvo, de granulado o como una torta de prensa, fue empastado en común con el agente dispersivo y con los otros aditivos en agua desionizada y luego fue homogeneizado y dispersado previamente con un dispositivo disolvente (p.ej. de la entidad VMA-Getzmann GmbH, tipo AE3-M1) o con otro equipo apropiado. El dispersamiento fino subsiguiente se efectuó con ayuda de un molino de perlas (p.ej. con el AE3-M1 de VMA-Getzmann) o sino en otro equipo dispersador apropiado distinto, efectuándose la molienda con perlas de silicuarcita o perlas de óxidos mixtos de zirconio que tienen el tamaño  $d = 1 \text{ mm}$ , mediando enfriamiento, hasta que se produjeron la fuerza cromática y las características colorísticas deseadas. A continuación, los cuerpos de molienda se separaron, la formulación pigmentaria se aisló y se ajustó con agua desionizada a una concentración de aproximadamente 20 % y se secó con ayuda de un aparato secador por atomización de la entidad Büchi (Büchi 190). Se obtuvo un polvo seco.

Valoración de una formulación pigmentaria:

La determinación de la fuerza cromática y del tono cromático se efectuó de acuerdo con la norma DIN 55986. Se ensayaron la dispersión pigmentaria acuosa y el polvo seco (fuerza cromática y las compatibilidades con el medio que se había de teñir) en una pintura en dispersión basada en agua habitual para pinturas de interiores en un habitual barniz que contiene disolventes. Para el ensayo "Rub-Out-Test" (= ensayo de eliminación por frotamiento), la pintura, después de haber mezclado, se aplicó con la dispersión pigmentaria sobre una tarjeta de barniz. A continuación se frotó posteriormente con un dedo sobre la parte inferior de la tarjeta de barniz. Se presentaba una incompatibilidad cuando la superficie frotada posteriormente estaba entonces teñida más fuertemente que la superficie colindante, no tratada posteriormente (el ensayo "Rub-Out-Test" se describe en el documento DE 2 638 946).

La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (Roto Visco 1) de la entidad Haake a 20 °C (cono de titanio:  $\varnothing 60 \text{ mm}$ , 1°), investigándose la dependencia de la viscosidad con respecto del gradiente de cizalladura en un intervalo comprendido entre 0 y 200  $\text{s}^{-1}$ . Las viscosidades fueron medidas con un gradiente de cizalladura de 60  $\text{s}^{-1}$ .

Para una valoración de la estabilidad en almacenamiento de las dispersiones, la viscosidad fue medida directamente después de la producción de la formulación, así como después de un almacenamiento durante cuatro semanas a 50 °C.

Las formulaciones pigmentarias descritas en los siguientes Ejemplos se produjeron de acuerdo con el procedimiento descrito con anterioridad, utilizándose los siguientes componentes en las cantidades indicadas de tal manera que resultasen 100 partes de la formulación pigmentaria. En los siguientes Ejemplos las partes significan partes en peso.

Ejemplo 1

35 partes	de C.I. Pigment Gelb (amarillo) 74
14 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 11 (Tabla)
1 parte	de un agente humectante
50 partes	de agua.

Después de una desecación, la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

70 partes	de C.I. Pigment Gelb (amarillo) 74
25 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 11 (Tabla)
2 partes	de un agente humectante

La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía capaz de fluir. La viscosidad, después de la producción es de 1,26 Pa·s. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 2

- 5 35 partes de C.I. Pigment Rot (rojo) 168  
 5 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 6 (Tabla)  
 10 partes del componente (iv), éter-sulfato  
 50 partes de agua.

Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

- 10 70 partes de C.I. Pigment Rot (rojo) 168  
 10 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 6 (Tabla)  
 20 partes del componente (iv), éter-sulfato

- 15 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 3

- 20 35 partes de C.I. Pigment Rot (rojo) 122  
 5 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 18 (Tabla)  
 10 partes del componente (iv), éter-sulfato  
 50 partes de agua.

- 25 Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

- 70 partes de C.I. Pigment Rot (rojo) 122  
 10 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 18 (Tabla)  
 20 partes del componente (iv), éter-sulfato

- 30 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 4

- 40 35 partes de C.I. Pigment Schwarz (negro) 7  
 14 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 19 (Tabla)  
 1 parte de un agente humectante  
 50 partes de agua.

Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

- 45 70 partes de C.I. Pigment Schwarz (negro) 7  
 28 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 19 (Tabla)  
 2 partes de un agente humectante

- 50 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se

obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 5

- 5     35 partes     de C.I. Pigment Blau (azul) 15:3  
       5 partes     del polímero del Ejemplo de síntesis 13 (Tabla)  
       10 partes    de un componente (iv), compuesto etoxilado de alcohol  
       50 partes    de agua.

10    Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

- 70 partes     de C.I. Pigment Blau (azul) 15:3  
       10 partes     del polímero del Ejemplo de síntesis 13 (Tabla)  
       20 partes     de un componente (iv), compuesto etoxilado de alcohol

15    La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 6

- 25    35 partes     de C.I. Pigment Grün (verde) 7  
       14 partes    del polímero del Ejemplo de síntesis 12 (Tabla)  
       1 parte      de un agente humectante  
       50 partes    de agua.

      Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

- 30    70 partes     de C.I. Pigment Grün (verde) 7  
       28 partes    del polímero del Ejemplo de síntesis 12 (Tabla)  
       2 partes     de un agente humectante

35    La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 7

- 45    35 partes     de C.I. Pigment Blau (azul) 15  
       5 partes     del polímero del Ejemplo de síntesis 1 (Tabla)  
       10 partes    de un componente (iv), éter-sulfato  
       50 partes    de agua.

      Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

- 50    70 partes     de C.I. Pigment Blau (azul) 15  
       10 partes    del polímero del Ejemplo de síntesis 1 (Tabla)  
       20 partes    de un componente (iv), éter sulfato

5 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 8

10 35 partes de C.I. Pigment Rot (rojo) 101  
14 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 10 (Tabla)  
1 parte de un agente humectante  
50 partes de agua.

Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

15 70 partes de C.I. Pigment Rot (rojo) 101  
28 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 10 (Tabla)  
2 partes de un agente humectante

20 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de  
25 eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 9

30 35 partes de C.I. Pigment Gelb (amarillo) 42  
5 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 16 (Tabla)  
10 partes de un componente (iv), éter de fósforo  
50 partes de agua.

Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

35 70 partes de C.I. Pigment Gelb (amarillo) 42  
10 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 16 (Tabla)  
20 partes de un componente (iv), éter de fósforo

40 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de  
45 eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 10

45 35 partes de C.I. Pigment Violet (violeta) 23  
14 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 3 (Tabla)  
1 parte de un agente humectante  
50 partes de agua.

50 Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

70 partes de C.I. Pigment Violet (violeta) 23  
 28 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 3 (Tabla)  
 2 partes de un agente humectante

5 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 11

15 35 partes de C.I. Pigment Gelb (amarillo) 97  
 5 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 2 (Tabla)  
 10 partes del componente (iv), éter-sulfato  
 50 partes de agua.

Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

20 70 partes de C.I. Pigment Gelb (amarillo) 97  
 10 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 2 (Tabla)  
 20 partes del componente (iv), éter-sulfato

25 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

30 Ejemplo 12

35 partes de C.I. Pigment Rot (rojo) 112  
 14 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 8 (Tabla)  
 1 parte de un agente humectante  
 50 partes de agua.

35 Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

70 partes de C.I. Pigment Rot (rojo) 112  
 28 partes del polímero del Ejemplo de síntesis 8 (Tabla)  
 2 partes de un agente humectante

40 La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolvente. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 13

	35 partes	de C.I. Pigment Grün (verde) 50
	5 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 4 (Tabla)
5	10 partes	de un componente (iv), compuesto etoxilado de alcohol
	50 partes	de agua.

Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

	70 partes	de C.I. Pigment Grün (verde) 50
	10 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 4 (Tabla)
10	20 partes	de un componente (iv), compuesto etoxilado de alcohol

La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 14

	35 partes	de C.I. Pigment Schwarz (negro) 33
20	14 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 20 (Tabla)
	1 parte	de un agente humectante
	50 partes	de agua.

Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

25	70 partes	de C.I. Pigment Schwarz (negro) 33
	28 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 20 (Tabla)
	2 partes	de un agente humectante

La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento durante 28 días a 50 °C, es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 15

	35 partes	de C.I. Pigment Weiss (blanco) 6
	5 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 9 (Tabla)
40	10 partes	del componente (iv), amina etoxilada
	50 partes	de agua.

Después de la desecación la formulación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

45	70 partes	de C.I. Pigment Weiss (blanco) 6
	10 partes	del polímero del Ejemplo de síntesis 9 (Tabla)
	20 partes	del componente (iv), amina etoxilada.

La formulación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita

durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de pinturas se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación estable en floculación, exenta de grumos. El ensayo de eliminación por frotamiento no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

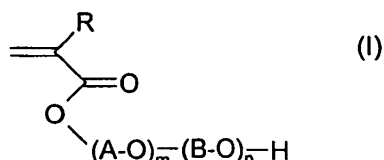


## REIVINDICACIONES

1. Formulación pigmentaria, que contiene  
 (i) por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,  
 (ii) un agente dispersivo, obtenible por polimerización de los monómeros [A], [B], [C] y [D], siendo

5

[A] un monómero de la fórmula (I)



realizándose que

10 **(A-O)<sub>m</sub>** representa unidades de óxido de propileno y **(B-O)<sub>n</sub>** representa unidades de óxido de etileno, o **(A-O)<sub>m</sub>** representa unidades de óxido de etileno y **(B-O)<sub>n</sub>** representa unidades de óxido de propileno, siendo la proporción molar de las unidades de óxido de etileno de 50 a 98 %, referida a la suma de las unidades de etileno y de óxido de propileno;

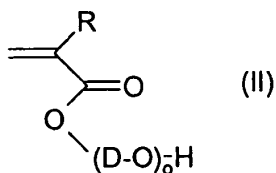
**R** representa hidrógeno o metilo,

15 **m** es un número de 1 a 500,

**n** es un número de 1 a 500,

siendo la suma de  $m + n$  igual a 2 hasta 1.000;

[B] es un monómero de la fórmula (II),



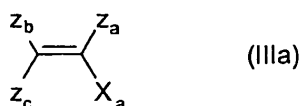
20 realizándose que

**D** representa un alquileo de C<sub>3</sub> y

**R** representa hidrógeno o metilo,

**o** representa un número de 2 a 500;

25 [C] es un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo aromático; y es un compuesto de la fórmula (IIIa) o (IIIb):



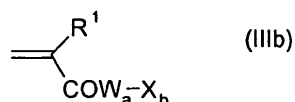
realizándose que

30 **X<sub>a</sub>** representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene, heteroátomos tomados del conjunto formado por N, O y S,

**Z<sub>a</sub>** representa H o alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

**Z<sub>b</sub>** representa H o alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y

**Z<sub>c</sub>** representa H o alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);



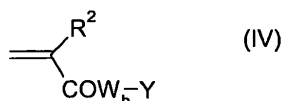
35 realizándose que

**R<sup>1</sup>** representa hidrógeno o metilo,

**X<sub>b</sub>** representa un radical aromático o aralifático con 3 hasta 30 átomos de C, que eventualmente contiene, heteroátomos tomados del conjunto formado por N, O y S,

**W<sub>a</sub>** representa oxígeno o el grupo NH; y

40 [D] es un monómero etilénicamente insaturado que contiene un radical alquilo y es un compuesto de la fórmula (IV)



realizándose que

**R<sup>2</sup>** representa hidrógeno o metilo,

**Y** representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y que puede contener heteroátomos tomados del conjunto formado por N, O y S, así como puede ser insaturado,

**W<sub>b</sub>** representa oxígeno o el grupo NH.

- 5
2. Formulación pigmentaria de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene en el estado seco de 30 a 90 % en peso de un componente (i).
- 10
3. Formulación pigmentaria de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que contiene en el estado seco de 0,1 a 30 % en peso de un componente (ii).
- 15
4. Formulación pigmentaria de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que contiene en cuanto al componente (i) de 60 a 85 % en peso, componente (ii) de 10 a 30 % en peso, en cada caso referido al peso total de la formulación pigmentaria seca.
- 20
5. Formulación pigmentaria de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada porque el pigmento orgánico es un pigmento monoazoico, disazoico, azoico enlacado, de β-naftol, de naftol AS, de bencimidazolona, de condensación disazoico, un pigmento de compuesto complejo azoico con un metal, un pigmento de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina o dicetopirrolopirrol, o es un negro de carbono.
- 25
6. Formulación pigmentaria de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada porque las unidades de óxido de alquileo (A-O)<sub>m</sub> y (B-O)<sub>n</sub> del monómero [A] se presentan dispuestas a modo de bloques.
- 30
7. Procedimiento para la producción de una formulación pigmentaria de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque el componente (i) en forma de polvo, de granulado o de torta acuosa de prensa se dispersa en presencia de agua así como del componente (ii) y a continuación eventualmente se seca.
8. Utilización de una formulación pigmentaria de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6 para la pigmentación y la tinción de materiales naturales y sintéticos.
9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, para la pigmentación de pinturas acuosas, de +pinturas en dispersión y al barniz, y de barnices que contienen disolventes.