

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 939**

51 Int. Cl.:  
**C08F 8/32** (2006.01)  
**C09D 7/02** (2006.01)  
**C09D 17/00** (2006.01)  
**C09B 67/00** (2006.01)  
**C08F 222/08** (2006.01)  
**C08F 212/08** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09737782 .4**  
96 Fecha de presentación: **31.03.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2274340**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Dispersores de pigmentos y preparados de pigmentos sólidos fácilmente dispersables**

30 Prioridad:  
**30.04.2008 DE 102008021511**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.09.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.09.2012**

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

72 Inventor/es:  
**PLÜG, Carsten;**  
**PITARCH LÓPEZ, Jesús y**  
**WÖRNDLE, Alexander**

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

ES 2 386 939 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

Dispensores de pigmentos y preparados de pigmentos sólidos fácilmente dispersables

5 Objeto de la presente invención son productos de reacción de aminas con polímeros que contienen grupos anhídrido del ácido dicarboxílico, el procedimiento para su preparación y su uso en calidad de aditivos dispersantes para pigmentos. La invención se refiere, además, a preparados de pigmentos sólidos que contienen estos productos de reacción.

10 En la preparación de agentes de revestimiento pigmentados es decisiva para la calidad una distribución fina y uniforme de las partículas sólidas en el sistema de agentes de revestimiento. Si las partículas de pigmentos no se dispersan y estabilizan óptimamente en el sistema de aplicación, pueden aparecer fenómenos de floculación y una formación de sedimentos que pueden conducir a variaciones indeseadas de la viscosidad del sistema de aplicación, a variaciones en la tonalidad y a pérdidas de intensidad de color, capacidad de cubrición, brillo, homogeneidad, lustre, así como tonalidades malamente reproducibles y a una tendencia elevada al escurrimiento en el caso de pinturas.

15 Con el fin de facilitar la distribución fina y la estabilización de pigmentos en sistemas de pintura, tintas de imprenta y barnices y, con ello, alcanzar las propiedades técnicas de aplicación óptimas, se utilizan a menudo agentes humectantes y dispersantes.

20 A partir del documento DE 103 48 825 se conocen copolímeros a base de alqueniléteres con contenido en óxido de estireno y derivados del ácido carboxílico insaturados, que encuentran aplicación en la producción de preparados acuosos de pigmentos.

25 En el documento EP 1 026 178 se describen copolímeros de anhídrido del ácido maleico con contenido en grupos óxidos de amina en calidad de agentes dispersantes para pigmentos que son elaborados para formar pastas acuosas de pigmentos.

30 La dispersión de pigmentos en un sistema de aplicación es un proceso crítico y complejo. Por norma general, los pigmentos son incorporados en una fase líquida en combinación con agentes dispersantes y humectantes mediante el empleo de molinos de bolas, molinos de bolas con mecanismo agitador o molinos de perlas de alto rendimiento con alto consumo de energía. En comparación, preparados de pigmentos sólidos fácilmente dispersables se pueden incorporar en el sistema de aplicación con un consumo de energía esencialmente menor y un mayor desarrollo del color, lo cual es de una gran ventaja industrial.

35 Una mejora en relación con la compatibilidad en medios de aplicación de diferente polaridad la proporcionan los preparados de pigmentos sólidos descritos en el documento WO 2007/039603. Los aditivos dispersantes utilizados para la producción de preparados de pigmentos de este tipo se componen de una cadena principal polímera, sintetizada mediante reacción en cadena, la cual porta cadenas laterales a base de poliéteres hidrófilos. Como ejemplo de aditivos dispersantes de este tipo se menciona el producto de reacción de un copolímero de estireno-anhídrido del ácido maleico con una poliéter-amina. Los preparados de pigmentos descritos se pueden dispersar fácilmente tanto en barnices acuosos como también con contenido en disolventes, no obstante no es suficiente la dispersión en sistemas de barnices muy hidrófobos tales como, p. ej., barnices industriales con contenido en disolventes a base de resinas alquídicas de aceites de cadena larga.

40 El documento EP 0 688 796 A1 da a conocer productos de reacción de poliéter-aminas con polímeros de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados, los cuales se emplean como mejoradores del flujo en destilados del petróleo. El documento US 5.369.198 da a conocer copolímeros de ácido maleico-vinilo con contenido en ésteres de polialquilenglicol.

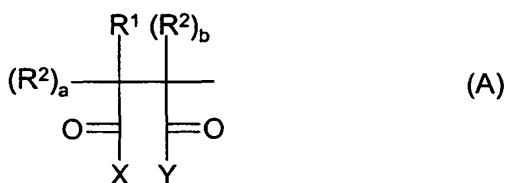
45 El documento WO 97/47566 da a conocer copolímeros de imida del ácido maleico para lechadas de cemento. El documento US 6.406.143 B1 da a conocer copolímeros de injerto de maleinato de estireno con contenido en grupos amida para tintas de impresión por chorro.

50 Existe una demanda de aditivos dispersantes que hagan posible la habilitación de preparados de pigmentos sólidos, fácilmente dispersables, universales. Por universales se entienden preparados de pigmentos sólidos que

presentan una fácil aptitud de dispersión tanto en medios de aplicación hidrófilos como también lipófilos. Pigmentos fácilmente dispersables de este tipo deben ser ampliamente tolerables, y su incorporación debe tener lugar independientemente del medio de aplicación de manera igual de sencilla y sin etapas adicionales. Fácilmente dispersables significa que el pigmento se puede incorporar en el sistema de aplicación con un bajo consumo de energía y un rápido desarrollo del color. Son suficientes ligeras fuerzas de cizalla tales como, p. ej., el efecto de un aparato disolvedor (agitador con dientes de sierra), con el fin de alcanzar la dispersión óptima del pigmento, de modo que se puede renunciar a etapas de dispersión en gran medida costosas en el sistema de aplicación (p. ej. molienda con perlas).

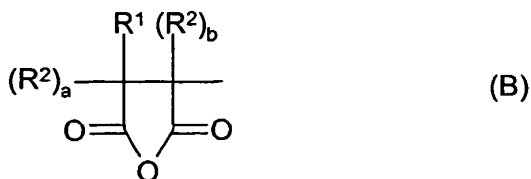
5 Sorprendentemente, se encontró que los aditivos dispersantes polímeros, definidos en lo que sigue, que se pueden obtener mediante reacción de determinadas aminas con copolímeros de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados, hacen posible la habilitación de preparados sólidos de pigmentos que se pueden fácilmente dispersar, tanto en medios de aplicación hidrófilos como también en medios lipófilos.

15 Objeto de la presente invención son copolímeros consistentes en las siguientes unidades estructurales:  
0 a 20% en moles, preferiblemente 0,5 a 10% en moles de la unidad estructural A

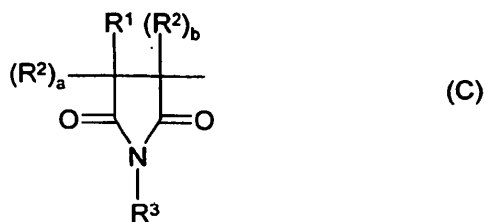


0 a 20% en moles, preferiblemente 0,5 a 10% en moles de la unidad estructural B

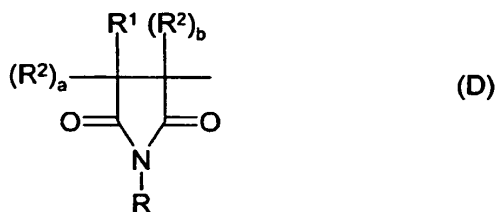
20



1 a 79% en moles, preferiblemente 2 a 46% en moles de la unidad estructural C



25 1 a 79% en moles, preferiblemente 2 a 46% en moles de la unidad estructural D



y  
20 a 80% en moles, preferiblemente 50 a 75% en moles de la unidad estructural E

30



en donde significan

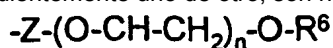
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo o metileno,

a, b son iguales a cero o uno, y a + b es igual a uno,

5 R<sup>3</sup> es oleílo, estearilo o N-propilenimidazol;

X e Y, independientemente uno de otro, -OH, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, -O<sup>-</sup>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, independientemente uno de otro, son hidrógeno, R<sup>3</sup> o R;



R significa

10 Z alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

n un número entre 1 y 1000,

R<sup>6</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>,

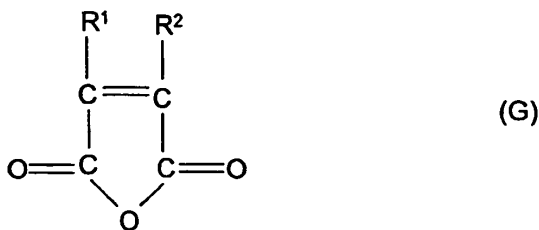
R<sup>7</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>8</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

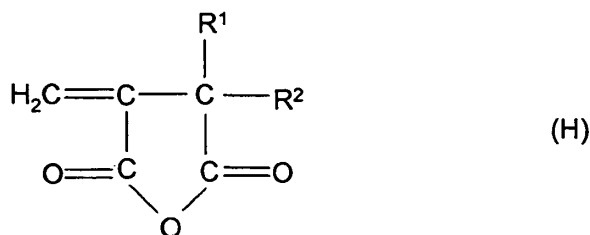
15 R<sup>9</sup> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>.

Los radicales alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo y heteroarilo antes mencionados pueden estar sustituidos. Sustituyentes adecuados son, por ejemplo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), halógenos tales como flúor, cloro, bromo y yodo, preferiblemente cloro, y alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

20 En particular, las unidades estructurales A, B, C y D se derivan de anhídridos del ácido dicarboxílico alfa,beta-insaturados de la fórmula general H y/o G



25



Ejemplos son anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido itacónico, anhídrido del ácido citracónico, preferiblemente anhídrido del ácido maleico.

30 Las unidades estructurales E se derivan de las olefinas de la fórmula general (I):



A modo de ejemplo, se pueden mencionar las siguientes olefinas:

estireno, alfa-metilestireno, dimetilestireno, alfa-etilestireno, dietilestireno, i-propilestireno, terc.-butilestireno, diisobutileno, y alfa-olefinas tales como deceno, dodeceno, tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, octadeceno, alfa-olefina C<sub>20</sub>, alfa-olefina C<sub>24</sub>, alfa-olefina C<sub>30</sub>, tripropenilo, tetrapropenilo, pentapropenilo así como sus mezclas. Se prefieren alfa-olefinas con 10 a 24 átomos de C y estireno, siendo particularmente preferido el estireno.

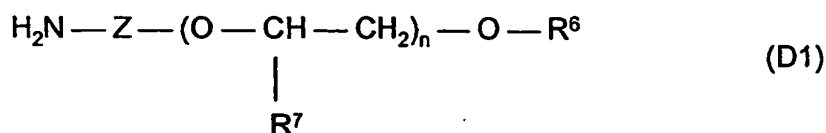
La preparación de los polímeros con contenido en grupos anhídrido del ácido dicarboxílico de acuerdo con la invención tiene lugar, preferiblemente, mediante copolimerización en los radicales de los anhídridos del ácido dicarboxílico olefinicamente insaturados (G y/o H) con compuestos de vinilo (E).

Ejemplos de polímeros con contenido en grupos anhídrido del ácido dicarboxílico usuales en el comercio, adecuados, que ya contienen las unidades estructurales G y/o H así como E son, p. ej., las resinas de estireno-anhídrido del ácido maleico, comercializadas como Sartomer<sup>®</sup> SMA 2000 de la razón social Sartomer o bien Cray Valley, o copolímeros de alfa-olefina-anhídrido del ácido maleico tal como se comercializan, p. ej., por la razón social Philips-Chevron como PA<sup>®</sup> -18 o se obtienen mediante reacción de correspondientes alfa-olefinas con anhídrido del ácido maleico.

También pueden emplearse polímeros adquiribles en el comercio que ya presentan unidades estructurales A tales como, p. ej., los copolímeros de estireno-anhídrido del ácido maleico-maleato de monobutilo-maleato de monometilo comercializados como Scripset<sup>®</sup> 550 por la razón social Hercules.

Para la preparación de los aditivos dispersantes de acuerdo con la invención se prefieren resinas de estireno-anhídrido del ácido maleico en calidad de polímeros con contenido en grupos anhídrido del ácido dicarboxílico, encontrándose la relación molar anhídrido de ácido maleico a estireno entre 1 a 1 y 1 a 3.

El radical NR en la unidad estructural D se deriva de los productos de reacción de los grupos anhídrido del ácido dicarboxílico con poliéteraminas de la fórmula general D1



en donde los radicales Z, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y n tienen los significados precedentemente mencionados. Poliéter-monoaminas de este tipo son conocidas y se adquieren en el comercio, p. ej., de la razón social Huntsman bajo las denominaciones Jeffamine<sup>®</sup> y Surfonamine<sup>®</sup>.

El radical NR<sup>3</sup> en la unidad estructural C en los preparados de pigmentos descritos en lo que sigue se deriva de los productos de reacción de los grupos anhídrido del ácido dicarboxílico con aminas primarias. Aminas adecuadas son, por ejemplo, aminas alifáticas y cicloalifáticas, saturadas e insaturadas tales como metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, 2-etilhexilamina, octilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, octadecenilamina, amina grasa de coco, dehidroabietilamina, oleilamina, estearilamina y amina grasa de sebo, así como aminas alifáticas y cicloalifáticas que portan radicales aromáticos tales como bencilamina, 1-feniletilamina, 2-feniletilamina y 3-fenilpropilamina, en particular radicales heteroaromáticos con contenido en N tales como, por ejemplo, 2-(aminometil)-piridina, 3-(aminometil)-piridina, 1-aminoindano y N-(3-aminopropil)-imidazol, así como aminas aromáticas tales como anilina, aminonaftalina, aminonaftol, aminofluoreno, aminoantraceno, aminopireno y, en particular, compuestos amínicos heterocíclicos tales como, por ejemplo, aminopiridina, aminocarbazol, aminoquinolina, aminopirimidina, aminopurina, adenina, aminotriazol, aminobencimidazol, aminobencimidazolona, aminotiazol, aminobenzotiazol, aminopirazol, aminopirazolona y aminotiadiazol.

Los radicales X e Y se derivan de los productos de reacción de los grupos anhídrido del ácido dicarboxílico con agua o con alcoholes de la fórmula HO-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) y/o aminas de la fórmula HNR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>.  
En calidad de aminas primarias entran en consideración, por ejemplo, las precedentemente mencionadas.

5 En calidad de aminas secundarias se pueden mencionar, por ejemplo:  
didecilamina, ditetradecilamina, diestearilamina, amina grasa de dicoco, amina grasa de disebo y sus mezclas.  
En calidad de alcoholes se pueden mencionar, por ejemplo:  
metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-, sec.-, terc.-butanol, octanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol,  
alcohol graso de sebo, alcohol behenílico y sus mezclas.

10 Para el procedimiento para la preparación de los aditivos de dispersión de acuerdo con la invención existen diferentes posibilidades de realización. Preferiblemente, los polímeros con contenido en grupos anhídrido del ácido dicarboxílico arriba descritos se hacen reaccionar, en una etapa de reacción, con una mezcla de los compuestos amino y, eventualmente, hidroxilados.

15 En tal caso  
a) se puede disponer la mezcla de los compuestos amino y, eventualmente, hidroxilados, y añadir el polímero con contenido en grupos anhídrido del ácido dicarboxílico;  
o preferiblemente  
b) se puede disponer el polímero con contenido en grupos anhídrido del ácido dicarboxílico y añadir la  
20 mezcla de los compuestos amino y, eventualmente, hidroxilados.

La cantidad de amina empleada se encuentra en una relación molar entre 0,01 y 1 a anhídrido del ácido dicarboxílico, preferiblemente se emplea una relación molar entre 0,1 y 0,99, de manera particularmente preferida entre 0,5 y 0,95 moles de amina por cada mol de anhídrido del ácido dicarboxílico.

25 La relación molar entre las unidades estructurales C y D se encuentra entre 0,01 y 10, preferiblemente de 0,1 a 5, de manera particularmente preferida de 0,15 a 3,5 moles de la unidad estructural C por cada mol de la unidad estructural D.

30 La preparación de los productos de reacción de acuerdo con la invención tiene lugar en condiciones sólidas o en disolventes orgánicos que son inertes frente a los participantes en la reacción o cuya reactividad frente a los participantes en la reacción se puede despreciar y, en los que los reaccionantes así como los productos de reacción son, al menos en parte, solubles, pero preferiblemente son totalmente solubles. Se pueden mencionar, por ejemplo, hidrocarburos, en particular hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, etilbenceno,  
35 hidrocarburos clorados tales como 1,2-dicloroetano, tricloroetano y, en particular, clorobenceno, cetonas, preferiblemente propanona, etilmetilcetona, iso-butilmetilcetona, y alcoholes, preferiblemente butanol, isobutanol, pentanol y hexanol, etilenglicoléteres y propilenglicoléteres, por ejemplo etilenglicolmonometil-éter, etilenglicolmonoetil-éter, dietilenglicolmonometil-éter, dietilenglicolmonoetil-éter, dietilenglicolmonobutil-éter, etilenglicoldimetil-éter, etilenglicoldietil-éter, dietilenglicoldimetil-éter, propilenglicolmonometil-éter,  
40 propilenglicolmonoetil-éter, productos de reacción de alcoholes con óxido de etileno tales como, p. ej., etoxilatos de alcoholes de ácidos grasos tales como etoxilatos de alcohol octílico, alcohol decílico, alcohol dodecílico, alcohol tetradecílico, alcohol hexadecílico, alcohol octadecílico, alcohol octadecenílico, alcohol graso de coco, alcohol oleílico y alcohol estearílico, ésteres tales como, por ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de metilglicol y acetato de etilglicol, así como amidas tales como dimetilformamida y N-metil-pirrolidona-(2). Los disolventes. Los  
45 disolventes, en función del sector de aplicación, pueden permanecer en la mezcla de reacción, ascendiendo la proporción en sólidos de la disolución preferiblemente hasta 40% en peso, en particular de 15 a 30% en peso, o se separan por destilación.

50 La reacción para la preparación de los aditivos de dispersión de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, eventualmente, bajo adición de un catalizador tal como, por ejemplo, aminas terciarias.

La formación de las amidas e imidas representadas en las unidades estructurales A, C y D de los aditivos de dispersión de acuerdo con la invención tiene lugar mediante reacción del polímero con contenido en grupos anhídrido del ácido dicarboxílico con las aminas primarias (para las unidades estructurales C y D, eventualmente A) o bien secundarias (para la unidad estructural A) precedentemente descritas, temperaturas entre 100 y 200°C,

55

preferiblemente 130 y 180°C. Preferiblemente, los reaccionantes se ponen en contacto al comienzo a una temperatura elevada de 40°C a 120°C y posteriormente se incrementa la temperatura hasta 140°C a 180°C, preferiblemente 160°C a 170°C. La presencia de las unidades estructurales C y D en los aditivos de dispersión de acuerdo con la invención puede detectarse de manera inequívoca mediante espectroscopía IR, dado que las imidas muestran una absorción característica a 1700 cm<sup>-1</sup> en el espectro IR.

Otro objeto de la presente invención son preparados de pigmentos sólidos fácilmente dispersables conforme a la reivindicación 2.

Preparados de pigmentos preferidos contienen 5 a 99% en peso, en particular 40 a 95% en peso de al menos un pigmento, 1 a 95% en peso, en particular 5 a 60% en peso de un copolímero conforme a las reivindicaciones 2 a 5 y 0 a 10% en peso, preferiblemente 0,01 a 5% en peso de un coadyuvante del grupo de las cargas, agentes ignífugantes, agentes conservantes, agentes fotoprotectores, dispersantes pigmentarios y no pigmentarios, tensioactivos, agentes antioxidantes, desespumantes, resinas y antiestáticos, en cada caso referido al peso total del preparado de pigmento.

En calidad de pigmentos se prefieren pigmentos orgánicos. Entre éstos entran en consideración pigmentos monoazo, disazo, azo con barniz, β-naftol, naftol AS, bencimidazolona, de condensación disazo, azo-complejos de metales, y pigmentos policíclicos tales como, p. ej., pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrolpirrol, o un negro de carbono de carácter ácido hasta alcalino del grupo de los negros de carbono de horno y negros de carbono de gas.

De los pigmentos orgánicos mencionados se prefieren particularmente aquellos que estén divididos de la forma más fina posible para la producción de los preparados, poseyendo preferiblemente el 95% y, de manera particularmente preferida, el 99% de las partículas de pigmento un tamaño de partículas ≤ 500 nm.

Como elección a modo de ejemplo de pigmentos orgánicos particularmente preferidos en tal caso son pigmentos de negro de carbono tales como, p. ej., negros de carbono de gas o de horno; pigmentos monoazo y disazo, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 3, pigmento amarillo 12, pigmento amarillo 13, pigmento amarillo 14, pigmento amarillo 16, pigmento amarillo 17, pigmento amarillo 73, pigmento amarillo 74, pigmento amarillo 81, pigmento amarillo 83, pigmento amarillo 87, pigmento amarillo 97, pigmento amarillo 111, pigmento amarillo 126, pigmento amarillo 127, pigmento amarillo 128, pigmento amarillo 155, pigmento amarillo 174, pigmento amarillo 176, pigmento amarillo 191, pigmento amarillo 213, pigmento amarillo 214, pigmento rojo 38, pigmento rojo 144, pigmento rojo 214, pigmento rojo 242, pigmento rojo 262, pigmento rojo 266, pigmento rojo 269, pigmento rojo 274, pigmento naranja 13, pigmento naranja 34 o pigmento pardo 41; pigmentos β-naftol y naftol AS, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento rojo, 2, pigmento rojo 3, pigmento rojo 4, pigmento rojo 5, pigmento rojo 9, pigmento rojo 12, pigmento rojo 14, pigmento rojo 53:1, pigmento rojo 112, pigmento rojo 146, pigmento rojo 147, pigmento rojo 170, pigmento rojo 184, pigmento rojo 187, pigmento rojo 188, pigmento rojo 210, pigmento rojo 247, pigmento rojo 253, pigmento rojo 256, pigmento naranja 5, pigmento naranja 38 o pigmento pardo 1; pigmentos azo y de complejos de metales con barniz, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48:3, pigmento rojo 48:4, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 257, pigmento naranja 68 o pigmento naranja 70; pigmentos de bencimidazolona, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento amarillo 120, pigmento amarillo 151, pigmento amarillo 154, pigmento amarillo 175, pigmento amarillo 180, pigmento amarillo 181, pigmento amarillo 194, pigmento rojo 175, pigmento amarillo 176, pigmento amarillo 185, pigmento amarillo 208, pigmento violeta 32, pigmento naranja 36, pigmento naranja 62, pigmento naranja 72 o pigmento pardo 25; pigmentos de isoindolinona e isoindolina, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento amarillo 139 o pigmento amarillo 173; pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento azul 15, pigmento azul 15:1, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:6, pigmento azul 16, pigmento verde 7 o pigmento verde 36; pigmentos de antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, indantrona, perileno, perinona y tioindigo, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento amarillo 196, pigmento rojo 122, pigmento rojo 149, pigmento rojo 168, pigmento rojo 177, pigmento rojo 179, pigmento rojo 181, pigmento rojo 207, pigmento rojo 209, pigmento rojo 263, pigmento azul 60, pigmento violeta 19, pigmento violeta 23 o pigmento naranja 43; pigmentos de triarilcarbonilo, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento

rojo 169, pigmento azul 56 o pigmento azul 61; pigmentos de dicetopirrolpirrol, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento rojo 254, pigmento rojo 255, pigmento rojo 264, pigmento rojo 270, pigmento rojo 272, pigmento naranja 71, pigmento naranja 73, pigmento naranja 81.

- 5 Los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención pueden contener coadyuvantes habituales del grupo de las cargas, agentes ignifugantes, agentes conservantes, agentes fotoprotectores, dispersores pigmentarios y no pigmentarios, tensioactivos, agentes antioxidantes, resinas, desespumantes y antiestáticos, preferiblemente en las cantidades habituales de 0,1 a 20% en peso, referido al peso total del preparado de pigmento.
- 10 Ejemplos de tensioactivos habituales que pueden estar contenidos en los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención son:  
alquilsulfatos tales como, p. ej., laurilsulfato, estearilsulfato u octadecilsulfato, alquilsulfonatos primarios tales como, p. ej., dodecilsulfonato, y alquilsulfonatos secundarios, en particular la sal sódica de alcano C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-sulfonato, alquifosfatos, alquilbencenosulfonatos tales como, por ejemplo, el ácido dodecibencenosulfónico, asimismo sales de estos compuestos. Además, se adecuan lecitina de soja, así como productos de condensación a base de ácido graso y taurina o ácido hidroxietanosulfónico, asimismo productos de alcoxilación de alquilfenoles, ésteres de colofonia de aceite de ricino, alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos y amidas de ácidos grasos, estos productos de alcoxilación pueden estar equipados de igual manera con grupos extremos iónicos, por ejemplo en forma de semiésteres del ácido sulfosuccínico, o también en forma de ésteres del ácido sulfónico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, así como sus sales, los sulfonatos, sulfatos o fosfatos. También son adecuados compuestos de adición oxalquilados que se obtienen mediante reacción de poliepóxidos con aminas o bisfenol-A o bien derivados de bisfenol-A con aminas, así como derivados de urea.
- 15  
20

Objeto de la presente invención es también un procedimiento para la producción de los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención, caracterizado porque un pigmento en forma de polvo, granulado o torta de prensado se mezcla, en presencia de agua o de un disolvente orgánico o de una mezcla a base de agua y disolventes orgánicos, con el copolímero de acuerdo con la invención y, eventualmente, los citados coadyuvantes.

25

Una mezcladura ventajosa particular puede alcanzarse mediante el empleo de un grupo de molienda o de dispersión. Para ello pueden utilizarse mecanismos agitadores, aparatos disolvedores (agitador con dientes de sierra), molinos de rotor-estator, molinos de bolas, molinos de bolas con mecanismo agitador tales como molinos de arena y de perlas, mezcladores rápidos, equipos de amasado, molinos de cilindros o molinos de perlas de alto rendimiento. La dispersión fina o bien molienda de los pigmentos tiene lugar en este caso hasta la distribución en tamaño de las partículas deseada, y puede tener lugar a temperaturas en el intervalo de 0 a 100°C, convenientemente a una temperatura entre 10 y 70°C, preferiblemente a 20 hasta 60°C.

30  
35

En función del tipo de pigmento, la suspensión de pigmentos obtenida puede someterse a un acabado. El acabado se lleva a cabo convenientemente en el disolvente orgánico presente, agua o una mezcla de agua-disolvente, a una temperatura de 50 a 250°C, particularmente 70 a 200°C, en particular 100 a 190°C y, convenientemente, durante un tiempo de 5 minutos a 24 horas, en particular de 5 minutos a 18 horas, en particular 5 minutos a 6 horas. Preferiblemente, el acabado se lleva a cabo bajo presión a la temperatura de ebullición, en particular a temperaturas por encima del punto de ebullición del sistema disolvente. En el caso de que se prefiera una dispersión de pigmentos acuosa pura, el disolvente eventualmente empleado puede retirarse con ayuda de una destilación con vapor de agua.

40  
45

Los preparados de pigmentos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden aislarse en caso necesario en forma sólida, por ejemplo mediante filtración, decantación, centrifugación, liofilización, secado en lecho fluido, secado en banda, granulación por pulverización o secado en el secador de paletas. El aislamiento de los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención tiene lugar preferiblemente mediante filtración y subsiguiente secado. En el caso de que el preparado de pigmentos obtenido resulte en forma de grano grueso, se somete convenientemente, además, a una molienda en seco.

50

Los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la pigmentación y coloración de materiales naturales y sintéticos de todo tipo, en particular de pinturas, sistemas de revestimiento tales como pinturas para papeles pintados, tintas de imprenta, pinturas de dispersión y de barniz, que tienen un contenido en

55



agua y/o disolvente. Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la coloración de materiales macromoleculares de todo tipo, p. ej. de materiales fibrosos naturales y sintéticos, preferiblemente fibras de celulosa, también para la tinción en masa del papel, tal como para la tinción del estratificado. Otras aplicaciones son la producción de tintas de imprenta, en este caso, por ejemplo, tintas de impresión textil, de flexografía, de impresión decorativa o de impresión profunda, pinturas para papeles pintados, barnices diluibles en agua, sistemas para la protección de la madera, tinciones de hilatura de viscosa, barnices, tripas de embutidos, material de siembra, abonos, vidrio, en particular botellas de vidrio, así como para la coloración en masa de tejas, como colorante en tóneres y reveladores electrofotográficos, para la coloración de enlucidos, hormigón, nogalinas, minas para lápices de colores, rotuladores, ceras, parafinas, tintas chinas, pastas para bolígrafos, tizas, detergentes y agentes de limpieza, productos para el cuidado del calzado, productos de látex, agentes de amolado así como para la coloración de materiales sintéticos o bien materiales de elevado peso molecular de todo tipo. Materiales orgánicos de elevado peso molecular son, por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, tales como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas naturales o resinas sintéticas tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, p. ej. aminoplastos, en particular resinas de urea y de melamina-formaldehído, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas tales como poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, poli(éster del ácido acrílico), poliamidas, poliuretanos o poliésteres, caucho, caseína, látices, silicona, resinas de silicona, individualmente o en mezcla.

Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la producción de tintas de impresión por chorro tales como, p. ej., sobre una base acuosa o no acuosa ("Solvent Based"), tintas de microemulsión, tintas curables por UV así como en aquellas tintas que actúan según el procedimiento de fusión en caliente, para el empleo en todas las impresoras de chorro tinta convencionales, en particular de aquellas que se basan en el procedimiento de burbuja, chorro o piezo. Con estas tintas se puede imprimir papel, así como estampar materiales de fibras naturales o sintéticas, láminas y materiales sintéticos.

Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para estampar los mas diversos tipos de materiales de sustrato revestidos o no revestidos, así, p. ej., para imprimir cartulina, cartón, madera y materiales de madera, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales cerámicos, vidrios, fibras de vidrio y de material cerámico, materiales inorgánicos, hormigón, cuero, productos alimenticios, cosméticos, piel y cabello. El material del sustrato puede en este caso estar extendido bidimensionalmente en un plano o en el espacio, es decir, estar configurado de un modo tridimensional, y puede estar estampado o revestido tanto por completo como sólo en parte.

Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención son también adecuados como colorantes para filtros de color ("Colour Filter"), para pantallas planas ("Flat Panel Displays"), así como para la generación de color aditiva al igual que para la sustractiva, además para materiales fotorresistentes ("Photo-Resists"), así como colorantes para tintas electrónicas ("Electronic Inks" o bien "e-inks") o papel electrónico ("Electronic Paper" o bien "e-paper").

Objeto de la invención es también un procedimiento para teñir un material orgánico de elevado peso molecular, que comprende dispersar uniformemente una cantidad de eficacia pigmentaria de un preparado de pigmentos de acuerdo con la invención en el material orgánico mediante la incorporación con agitación del preparado de pigmentos en una suspensión o disolución del material orgánico. Por incorporación con agitación se entiende cualquier tipo de mezcladura con el empleo de escasas fuerzas de cizalla, es decir, p. ej., también sacudimiento. Una cantidad pigmentaria eficaz se encuentra, la mayoría de las veces, entre 0,01 y 40% en peso del preparado de pigmentos, referido al peso del material orgánico a pigmentar.

Ejemplos:

Prescripción general para la preparación de los aditivos dispersantes de acuerdo con la invención:

Un polímero con contenido en grupos anhídrido del ácido dicarboxílico (31 mmol de anhídrido) se mezcla a 25°C con una poliéter-amina de la fórmula D1 (18 mmol de amina primaria, para crear la unidad estructural D) y una amina de la fórmula H<sub>2</sub>N-R<sup>3</sup> (10 mmol de amina primaria, para crear la unidad estructural C). La mezcla de reacción se agita después en vacío durante 3 horas a 175°C. A continuación, la mezcla se enfría hasta la temperatura ambiente. Se obtiene un líquido amarillo-parduzco con una viscosidad media.

Ejemplo	Polímero de anhídrido del ácido carboxílico	D1	H <sub>2</sub> NR <sup>3</sup>	IR (cm <sup>-1</sup> )	Índice de acidez (mg de KOH/g)
1	Sartomer® SMA200	Surfonamin® L-207	Oleilamina	1779, 1700	12,4
2	Sartomer® SMA200	Surfonamin® L-207	Bencilamina	1779, 1770	14,4
3	Sartomer® SMA200	Surfonamin® L-207	Dodecilamina	1779, 1770	16
4	Sartomer® SMA200	Surfonamin® L-207	Octilamina	1779, 1770	14,5
5	Sartomer® SMA200	Surfonamin® L-207	N-(3-aminopropil)-imidazol	1779, 1770	5,3
6 Ejemplo de Referencia	Sartomer® SMA200	Surfonamin® L-207	--	1779, 1770	28

Prescripción general para la producción de los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención:

- 5 50 g de Hostaperm® Rosa E (C.I. N°. 73915) se suspenden homogéneamente en una mezcla a base de 400 g de agua y 250 g de isobutanol. A continuación, se añaden 11 g de un agente dispersante de uno de los Ejemplos 1 a 6, y la mezcla se dispersa con ayuda de una Ultra-Turrax® T 25 durante 15 min a 6500 rpm. A continuación, el isobutanol se separa por destilación y el pigmento revestido se separa por filtración, se lava con agua y se seca a 80°C en el armario de secado. Después de una molienda en seco (molino universal M20, IKA) se obtienen 56 g de  
10 preparado de pigmentos en forma de polvo.

- Para enjuiciar la fácil aptitud de dispersión en sistemas de barniz de diferente polaridad, los preparados de pigmentos de los Ejemplos 1 a 6 se someten a ensayo mediante dispersión con un aparato disolvedor en un barniz al fuego de resina alquídica de aceites de cadena larga, de secado al aire y con contenido en bencina para barniz  
15 (barniz LA) y en una pintura de dispersión acuosa para pinturas de exteriores (pintura de dispersión W).

Prescripción general para la pigmentación de un barniz LA con contenido en disolvente:

- 20 En un aparato disolvedor provisto de un disco dentado de 4 cm se dispersaron 14,4 g del preparado de pigmentos fácilmente dispersable en 45,6 g del barniz de homogeneización de resina alquídica de aceites de cadena larga durante 30 min a 40°C y 10.000 rpm. 15 g de este barniz de homogeneización pigmentado se mezclaron bajo lenta agitación con una varilla de vidrio a la temperatura ambiente con 15 g de una mezcla de barnizado y 60 g de una mezcla de barniz transparente.

- 25 Para crear el aclaramiento, se homogeneizaron 6,75 g del anterior barniz de tonalidad completa con 20 g de barniz blanco de resina alquídica de aceites de cadena larga (27% de TiO<sub>2</sub>) mediante simple incorporación con agitación manual. Las pinturas, así producidas, se extendieron con un bastidor de estiramiento de la película de 200 µm sobre tarjetas de ensayo y primeramente se secaron durante 15 min a la temperatura ambiente y, a continuación, durante 60 min a 60°C en el armario de secado.

- 30 Prescripción general para la pigmentación de una pintura de dispersión acuosa:

- 35 En un aparato disolvedor provisto de un disco dentado de 4 cm se dispersaron 36,0 g del preparado de pigmentos fácilmente dispersable en 42,0 g de una mezcla de homogeneización durante 30 min a 20°C y 8.000 rpm. Para crear el aclaramiento, se homogeneizaron 2 g de la mezcla de homogeneización pigmentada con 100 g de una dispersión blanca acuosa (20% de TiO<sub>2</sub>) mediante simple incorporación con agitación manual. Las pinturas, así producidas, se extendieron con un bastidor de estiramiento de la película de 200 µm sobre tarjetas de ensayo y se secaron durante 60 min a la temperatura ambiente.

Los siguientes valores numéricos para la intensidad de color y pureza son con relación al Ejemplo de referencia.

Aditivo de dispersión	Barniz LA		Pintura de dispersión W	
	Intensidad de color	dC	Intensidad de color	
Ejemplo 1	118%	0,76	100%	
Ejemplo 2	101%	0,10	100%	
Ejemplo 3	116%	0,80	101%	
Ejemplo 4	108%	0,13	107%	
Ejemplo 5	119%	0,49	100%	
Ejemplo 6 – Referencia	100%		100%	

dC>0 significa una impresión de color más pura.

Los valores dC en el caso de las pinturas de dispersión W se encuentran dentro de la especificación del Ejemplo de referencia (valor dC absoluto < 0,40)

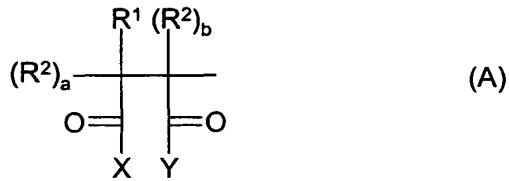
5

Mediante la introducción de la unidad estructural C en el dispersador de pigmentos se mejora la aptitud de dispersión de los preparados de pigmentos en resinas alquídicas de aceites de cadena larga con contenido en disolvente, hidrófobas, sin que se perjudique la buena aptitud de dispersión en pinturas de dispersión acuosas. Por consiguiente, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención muestran una aplicabilidad ciertamente universal.

10

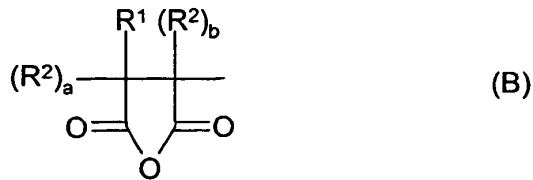
REIVINDICACIONES

- 5 1.- Copolímero, consistente en las siguientes unidades estructurales:  
0 a 20% en moles de la unidad estructural A

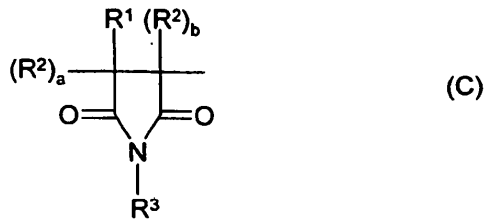


0 a 20% en moles de la unidad estructural B

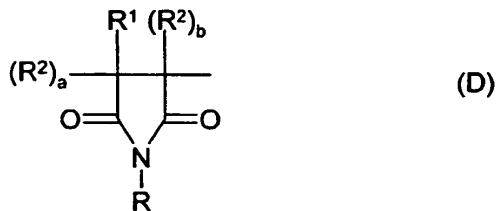
10



1 a 79% en moles de la unidad estructural C



- 15 1 a 79% en moles de la unidad estructural D



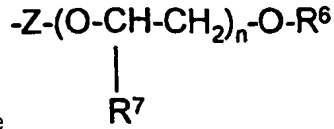
y  
20 a 80% en moles de la unidad estructural E

20



en donde significan

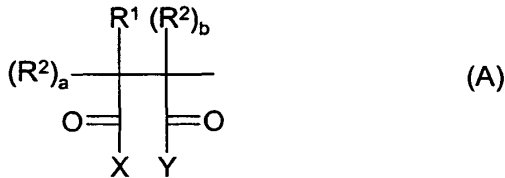
- 25  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo o metileno,  
a, b son iguales a cero o uno, y  $a + b$  es igual a uno;  
 $R^3$  es oleilo, estearilo o N-propilenimidazol;  
X e Y, independientemente uno de otro, -OH, -O-alquilo  $C_1-C_{30}$ ,  $NR^4R^5$ ,  $-ON^+H_2R^4R^5$ ,  
 $R^4$  y  $R^5$ , independientemente uno de otro, son hidrógeno,  $R^3$  o R;



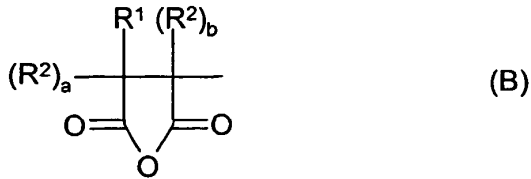
R tiene el significado de

- Z alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,  
 n un número entre 1 y 1000,  
 5 R<sup>6</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>;  
 R<sup>7</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 R<sup>8</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y  
 R<sup>9</sup> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>.

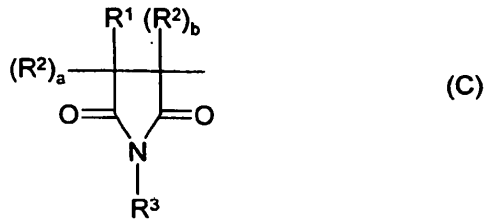
- 10 2.- Preparado de pigmentos, que contiene  
 (a) 5 a 99% en peso de al menos un pigmento,  
 (b) 1 a 95% en peso de un copolímero consistente en las siguientes unidades estructurales:  
 0 a 20% en moles de la unidad estructural A



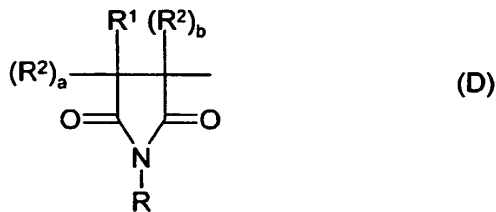
- 15 0 a 20% en moles de la unidad estructural B



- 20 1 a 79% en moles de la unidad estructural C



- 1 a 79% en moles de la unidad estructural D



- 25 y  
 20 a 80% en moles de la unidad estructural E



en donde significan

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo o metileno,

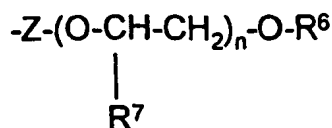
a, b son iguales a cero o uno, y a + b es igual a uno;

5 R<sup>3</sup> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, heteroarilo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-heteroarilo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> o alquenido C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>;

X e Y, independientemente uno de otro, -OH, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, -O<sup>-</sup>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, independientemente uno de otro, son hidrógeno, R<sup>3</sup> o R;

R tiene el significado de



10

Z alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

n un número entre 1 y 1000;

15 R<sup>6</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>;

R<sup>7</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>8</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

R<sup>9</sup> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>;

(c) 0 a 10% en peso de un coadyuvante del grupo de las cargas, agentes ignífugos, agentes conservantes, agentes fotoprotectores, dispersantes pigmentarios y no pigmentarios, tensioactivos, agentes antioxidantes, desespumantes, resinas y antiestáticos, en cada caso referido al peso total del preparado de pigmento.

20

3.- Preparado de pigmentos según la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero es una resina de estireno-anhídrido del ácido maleico, encontrándose la relación molar de anhídrido del ácido maleico a estireno entre 1 a 1 y 1 a 3.

25

4.- Preparado de pigmentos según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque R<sup>3</sup> significa alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, alquenido C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, bencilo o n-propilimidazol.

5.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque R<sup>3</sup> es oleilo, estearilo o n-propilimidazol.

30

6.- Preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el pigmento es de la clase de los pigmentos monoazo, disazo, azo con barniz, β-naftol, naftol AS, bencimidazolona, de condensación disazo, azo-complejos de metales, pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrolpirrol, o de los negros de carbono de carácter ácido hasta alcalino del grupo de los negros de carbono de horno y negros de carbono de gas.

35

7.- Procedimiento para la producción de un preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque el pigmento en forma de polvo, granulado o torta de prensado se mezcla, en presencia de agua o de un disolvente orgánico o de una mezcla a base de agua y disolventes orgánicos, con el copolímero.

40

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el preparado de pigmentos se aísla en forma sólida mediante filtración y subsiguiente secado.

45

9.- Uso de un preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 2 a 6, para la pigmentación de materiales naturales o sintéticos.

- 10.- Uso según la reivindicación 9, para la pigmentación de pinturas acuosas, pinturas de dispersión y barniz, barnices diluibles con agua, pinturas para papeles pintados y tintas de imprenta.
- 5 11.- Uso según la reivindicación 9, para la pigmentación de pinturas con contenido en disolventes, pinturas de dispersión y de barniz, pinturas para papeles pintados y tintas de imprenta.
- 12.- Uso según la reivindicación 11, para la pigmentación de pinturas con contenido en disolventes a base de barnices de resinas alquídicas.
- 10 13.- Uso según la reivindicación 9, para la pigmentación y coloración de materiales fibrosos naturales y sintéticos, para la tinción en masa del papel y la tinción de estratificados, así como para la producción de tintas de chorro, tóneres electrofotográficos, barnices en polvo, filtros de color, tintas electrónicas y "papel electrónico", sistemas para la protección de la madera, tinción de hilatura de viscosa, tripas de embutidos, material de siembra, abonos, botellas de vidrio, así como para la coloración en masa de tejas, para la coloración de enlucidos, hormigón, nogalinas, minas para lápices de colores, rotuladores, ceras, parafinas, tintas chinas, pastas para bolígrafos, tizas, detergentes y agentes de limpieza, productos para el cuidado del calzado, productos de látex, agentes de amolado así como para la coloración de materiales sintéticos.
- 15
- 20 14.- Procedimiento para teñir un material orgánico de elevado peso molecular, que comprende dispersar uniformemente una cantidad de eficacia pigmentaria de un preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 2 a 6 en el material orgánico mediante incorporación con agitación del preparado de pigmentos en una suspensión o disolución del material orgánico.