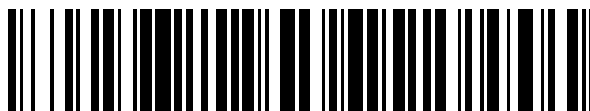


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 560**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 35/06</b>	(2006.01)	<b>C09D 7/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 33/08</b>	(2006.01)	<b>A61K 8/81</b>	(2006.01)
<b>C08L 71/02</b>	(2006.01)	<b>A61Q 1/00</b>	(2006.01)
<b>C08F 8/14</b>	(2006.01)	<b>A61Q 3/02</b>	(2006.01)
<b>C08F 8/44</b>	(2006.01)	<b>A61Q 5/06</b>	(2006.01)
<b>C09D 135/06</b>	(2006.01)	<b>A61Q 17/04</b>	(2006.01)
<b>C09D 133/08</b>	(2006.01)	<b>C08G 65/332</b>	(2006.01)
<b>C09D 171/02</b>	(2006.01)	<b>C09B 67/00</b>	(2006.01)
<b>C09D 17/00</b>	(2006.01)		
<b>C09D 11/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09708255 .6**  
96 Fecha de presentación: **03.02.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2240543**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.2010**

54 Título: **Agente humectante y dispersante**

30 Prioridad:  
**04.02.2008 DE 102008007713**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.12.2012**

73 Titular/es:  
**BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)**  
**ABELSTRASSE 45**  
**46483 WESEL, DE**

72 Inventor/es:  
**GÖBELT, BERND;**  
**NAGEL, CARSTEN;**  
**OMEIS, JÜRGEN;**  
**MEICHSNER, MARCUS y**  
**WALTER, DIANA**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

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).

ES 2 393 560 T3

## DESCRIPCIÓN

Agente humectante y dispersante

5 La presente invención se refiere a mezclas de bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y formadas por polímeros salinizados por lo menos parcialmente de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo fenilo y por lo menos un ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados y/o por lo menos un ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados, de por lo menos un poliéter soluble en agua, productos de esterificación de por lo menos un poliéter soluble en agua y un ácido dicarboxílico alifático, y de un polímero radial (en estrella) que puede obtenerse por esterificación de un ácido carboxílico que contenga por lo menos 3 grupos carboxilo con por lo menos un poliéter soluble en agua, y también al uso de una mezcla de la invención como agente humectante y dispersante, con preferencia para producir pastas pigmentadas de bajo contenido de VOC o sistemas de pintura de bajo contenido de VOC.

15 A medida que aumenta el rigor con que se redactan las ordenanzas medioambientales, se están desarrollando en mayor número las pinturas de bajo contenido de VOC. Por consiguiente, no solo para las pinturas decorativas y pinturas arquitectónicas, sino también para las pinturas de automóvil se están empleando fundamentalmente y de forma exclusiva los sistemas de bajo contenido en VOC en el caso de los recubrimientos y pinturas, en los que la fracción de disolventes orgánicos volátiles (VOC = compuestos orgánicos volátiles) no deberá superar los límites establecidos en las normas ISO 11890-2 o DIN 55649. Esta es la definición que se aplica seguidamente al término "bajo contenido de VOC".

25 Solamente cuando los niveles de disolventes orgánicos volátiles se sitúen por debajo de los límites definidos en las normas ISO y DIN mencionadas, podrán los sistemas en cuestión clasificarse como de bajo contenido de VOC. Por consiguiente, continúa habiendo una necesidad urgente de agentes humectantes y dispersantes idóneos para dispersar cualquier pigmento del amplio abanico disponible de modo que los concentrados acuosos de pigmentos de bajo contenido en VOC producidos a partir de ellos aseguren la necesaria estabilidad al almacenaje y las propiedades reológicas necesarias, no solo en las pastas pigmentadas, sino también en los correspondientes sistemas de pintura. Esta demanda existe con respecto al uso no solo de pigmentos orgánicos, sino también de los inorgánicos.

30 Sin embargo, muchos de los agentes humectantes y dispersantes conocidos no son de aplicación universal, ya que solamente aseguran la preparación de dispersiones acuosas de un tipo especial de pigmentos.

35 Por ejemplo en la patente US-A-4,243,430 se describe el uso de una combinación de copolímeros que contienen grupos carboxilo, obtenidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados y presentes en forma de sales de amonio y cinc, y agentes humectantes no iónicos o aniónicos, que contienen grupos poliéter por ejemplo, ácidos grasos etoxilados, como agente humectante y dispersante. El uso de iones de cinc y complejos de cinc en agentes humectantes y dispersantes es inaceptable por motivos medioambientales.

40 En US-A-6,242,499 se describe el uso de ésteres parciales de ácidos carboxílicos polifuncionales con poliglicidoles como agentes humectantes y dispersantes para sólidos nanométricos en preparaciones cosméticas.

45 En EP-A-1640389 se describen copolímeros que tienen grupos carboxilo eventualmente salinizado, que contienen ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, derivados de ácidos monocarboxílicos insaturados y poliéteres  $\alpha,\beta$ -insaturados, y que son adecuados como base polimérica para agentes humectantes y dispersantes.

50 Como agentes humectantes y dispersantes para tintas en US-A-6,683,121 se recomienda una combinación de copolímeros provistos de grupos carboxilo, sintetizados a partir de monómeros etilénicamente insaturados, y copolímeros de bloques que se sintetizan a partir de óxido de etileno y óxido de propileno y tienen un valor HLB comprendido entre 16 y 32.

55 Vista la técnica anterior, el objeto de esta invención es proporcionar un agente humectante y dispersante de bajo contenido de VOC que permita la preparación de concentrados acuosos de pigmentos no solo orgánicos, sino también inorgánicos, que tengan una estabilidad excelente al almacenaje y muy buenas propiedades reológicas, por lo cual serían fácilmente procesables en materiales acuosos de revestimiento o en sistemas de pastas de matizar (colorear) universales.

Este objeto se consigue con el desarrollo de agentes humectantes y dispersantes de la invención, que contienen una mezcla de bajo contenido de VOC formada por:

60 I del 10% al 80% en peso de un copolímero salinizado por lo menos en un 50% formado por unidades polimerizadas de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo fenilo y por lo menos un ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, con preferencia alifático, y/o por lo menos un ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, con preferencia alifático, y opcionalmente derivados de los mismos,

65

II del 1% al 30% en peso de por lo menos un poliéter lineal, con preferencia alifático, provisto de un grupo OH terminal, soluble en agua, y que está formado por lo menos en un 25 % molar por unidades óxido de etileno,

III del 5% al 80% en peso de por lo menos un producto de esterificación de un ácido dicarboxílico alifático, que tiene con preferencia un peso molecular promedio numérico de 400 g/mol a 1000 g/mol, y de por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II que tiene con preferencia un peso molecular promedio numérico de  $\leq 2000$  g/mol o de una mezcla de poliéteres que contiene por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II que tiene con preferencia un peso molecular promedio numérico de  $\leq 2000$  g/mol,

IV del 3% al 80% en peso de por lo menos un polímero radial (en forma de estrella) que puede obtenerse por esterificación de por lo menos un ácido carboxílico alifático que contiene de tres a cinco grupos carboxilo, y que tiene con preferencia un peso molecular de 500 g/mol a 1500 g/mol, con por lo menos uno de los poliéteres solubles en agua del componente II que tienen con preferencia un peso molecular promedio numérico de  $\leq 2000$  g/mol, o con una mezcla de poliéteres que contiene por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II que tiene con preferencia un peso molecular promedio numérico de  $\leq 2000$  g/mol,

el % en peso de los componentes I-IV se basa en cada caso en el peso total de los componentes I-IV, y la suma de los % en peso de los componentes de I a IV deberá ser siempre igual al 100% en peso.

La mezcla de bajo contenido de VOC de la invención contiene con preferencia:

del 30% al 70% en peso del componente I,

del 2% al 10% en peso del componente II,

del 10% al 50% en peso del componente III,

del 5% al 20% en peso del componente IV,

la suma de los % en peso de los componentes de I a IV deberá ser siempre igual al 100% en peso y el % en peso de los componentes I-IV se refiere en cada caso al peso total de los componentes I-IV.

El componente I de la mezcla contiene un copolímero lineal salinizado por lo menos en un 50%, con preferencia por lo menos en un 75%, que se ha obtenido por polimerización de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene con preferencia 8-20 átomos de C, sustituido por lo menos por un grupo fenilo, y por lo menos un ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, con preferencia alifático, que tiene con preferencia 3-8 átomos de C y/o por lo menos un ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, con preferencia alifático, que tiene con preferencia 4-10 átomos de C y/o los anhídridos cíclicos de los mismos, y opcionalmente los correspondientes derivados de los mismos, por ejemplo ésteres y amidas. El peso molecular promedio numérico de estos copolímeros se sitúa entre 1000 g/mol y 20 000 g/mol, con preferencia entre 1500 g/mol y 10 000 g/mol.

En calidad de ácido monocarboxílico o dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, con preferencia alifático, es preferible utilizar ácidos monocarboxílicos que tengan de 3 a 8 átomos de carbono, con mayor preferencia el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico, y/o ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados que tengan de 4 a 10 átomos de carbono y/o anhídridos cíclicos de los mismos, con mayor preferencia ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y/o anhídrido maleico, y opcionalmente los correspondientes derivados de los mismos, con mayor preferencia sus ésteres o amidas, con preferencia especial los acrilatos de alquilo de  $C_1$  a  $C_6$  y/o los metacrilatos de alquilo de  $C_1$  a  $C_6$ .

En calidad de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos fenilo es preferible utilizar los monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen de 8 a 20 átomos de C, con mayor preferencia el estireno, (met)acrilatos de arilo, por ejemplo el (met)acrilato de bencilo, acrilato de fenilo, siendo posible que los restos fenilo estén opcionalmente sustituidos de 1 a 4 veces, por ejemplo el (met)acrilato de 4-metilfenilo. Se emplea con preferencia muy especial el estireno opcionalmente sustituido.

Los copolímeros del componente I pueden sintetizarse con preferencia a partir del 10% al 90% en peso de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos fenilo y del 90% al 10% en peso de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturado.

Los copolímeros del componente I pueden tener una construcción aleatoria, alternada, de gradiente o de bloques. Los copolímeros con una construcción de gradiente se han descrito, por ejemplo, en EP-1416019 y también en WO 01/44389. Una construcción de bloques, por ejemplo una estructura de bloques AB, ABC o ABA es la que tienen, por

ejemplo, los copolímeros del componente I según se ha publicado en los documentos WO 00/40630, WO 03/046020, US 5,085,698, US 5,160,372, US 5,519,085, US 6,849,679 o US 2007/0185272.

5 Los copolímeros especialmente preferidos del componente I son los copolímeros de estireno/anhídrido maleico (resinas SMA) que tienen una proporción entre estireno y anhídrido maleico de 1:1 a 8:1. Es especialmente preferida una proporción de 1:1 a 2:1. Su peso molecular promedio numérico equivale a los datos anteriores.

10 Los copolímeros del componente I pueden obtenerse por polimerizaciones iniciadas con radicales libres, por ejemplo con iniciadores azo o peróxido. Con el fin de ajustar el peso molecular al valor deseado es posible añadir reguladores de cadena, por ejemplo tioles, alcoholes secundarios o haluros de alquilo, por ejemplo el tetracloruro de carbono, durante la polimerización. Otros procesos de obtención, que pueden aplicarse para sintetizar los copolímeros, con preferencia las resinas SMA, incluyen los procesos de polimerización por radicales libres controlada, por ejemplo:

- 15 - el proceso llamado de transferencia de cadenas por adición y fragmentación reversibles (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process, RAFT), que cuando se añaden ciertos reguladores de polimerización se denomina también MADIX y transferencia de cadenas por adición y fragmentación (Addition Fragmentation Chain Transfer) y que en el presente contexto se denominará RAFT, este proceso se ha descrito por ejemplo en: Polym. Int. 49, 993, 2000; Aust. J. Chem. 58, 379, 2005; J. Polym. Sci. parte A: Polym. Chem. 43, 5347, 2005; US 6 291 620, WO 98/01478, WO 98/58974 y WO 99/31144;
- 20 - la polimerización controlada con compuestos nitroxilo como reguladores de polimerización (NMP), que se ha descrito por ejemplo en Chem. Rev. 101, 3661, 2001.

Las publicaciones mencionadas se incorporan a la presente solicitud como referencias.

25 Los copolímeros del componente I están salinizados con preferencia por lo menos en un 50%, con mayor preferencia por lo menos en un 75%, con el fin de conseguir que el copolímero sea soluble en agua. Para la salinización de bajo contenido de VOC de los copolímeros es preferida la utilización de compuestos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, con preferencia los correspondientes hidróxidos, hidrogenocarbonatos o carbonatos. Es especialmente preferido el uso de un compuesto de metal alcalino, por ejemplo un hidróxido, hidrogenocarbonato o carbonato. Es muy especialmente preferido para la salinización el uso del hidróxido sódico o potásico, hidrogenocarbonato sódico o potásico o carbonato sódico o potásico.

30 Es también posible además efectuar la salinización de los copolímeros, en especial de los copolímeros que llevan restos anhídrido maleico, por amidación del ácido maleico con diaminas N,N-disustituidas de bajo contenido de VOC, formándose amidas de la unidad ácido maleico y de una estructura bipolar (zwitteriónica) por salinización interna de los grupos carboxilo formados durante la amidación.

35 Para este tipo de salinización son especialmente apropiadas las diaminas N,N-sustituidas de la fórmula general  $R_2N-R'-NH_2$ , en la que R es un resto hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o alifático-aromático, con preferencia un resto alquilo de  $C_1$  a  $C_{10}$ , un resto cicloalquilo de  $C_4$  a  $C_8$ , un resto arilalquilenos de  $C_7$  a  $C_{10}$  o un resto arilo de  $C_6$  a  $C_{12}$ . El resto R es con preferencia un resto metilo, etilo, propilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo, siendo especialmente preferidos los restos metilo y etilo. En la fórmula general anterior, el radical R' es un resto hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o alifático-aromático que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Las diaminas N,N-sustituidas que se emplean con preferencia especial son las N,N-dialquilaminoalquilaminas, con preferencia muy especial la N,N-dimetilaminoetilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminoetilamina o N,N-dietilaminopropilamina.

45 Es también posible emplear aminas terciarias de bajo contenido en VOC para la salinización de grupos carboxilo de los copolímeros del componente I. Son ejemplos de tales aminas terciarias las aminas alcoxladas del tipo descrito por ejemplo en US 2006/0089426, entre ellas cabe mencionar como compuesto representativo la bis[ $\omega$ -hidrogeno-poli[oxietileno]oleilamina].

50 En calidad de componente II de la mezcla de la invención es preferida la utilización de un poliéter conocido, sintetizado a partir por lo menos de un 25 % molar de óxido de etileno, con preferencia a partir por lo menos de un 50 % molar de unidades óxido de etileno.

Los poliéteres de este tipo se obtienen con preferencia a partir de monoalcoholes de  $C_1$  a  $C_4$  y como grupo terminal llevan un grupo hidroxilo.

60 El componente II contiene por lo menos un poliéter soluble en agua, sintetizado a partir por lo menos de un 25 % molar de óxido de etileno, con preferencia a partir por lo menos de un 50 % molar de unidades óxido de etileno.

65 Aparte de las unidades óxido de etileno de los poliéteres empleados con arreglo a la invención y opcionalmente de otras unidades óxido de alquilenos, los poliéteres pueden basarse también en unidades óxido de estireno y unidades éter de glicidilo.

Aparte de las unidades óxido de etileno, los poliéteres solubles en agua empleados como componente II pueden tener otras unidades óxido de alquileo que tengan de 3 a 10 átomos de C, con preferencia unidades óxido de propileno y/u óxido de butileno. Es también posible que además de las unidades óxido de etileno, estén presentes unidades óxido de estireno y también éteres de glicidilo alifáticos o aromáticos que tengan de 3 a 20 átomos de C, con preferencia el éter de isopropil-glicidilo, el éter de n-butil-glicidilo, el éter de fenil-glicidilo y/o el éteres de 2-etilhexil-glicidilo, como unidades del poliéter empleado.

Además, los poliéteres pueden haber sufrido una prolongación de su cadena con unidades éster derivadas en especial de lactonas alifáticas que tienen de 3 a 10 átomos de C, con preferencia de la propiolactona, la valerolactona y/o la  $\epsilon$ -caprolactona.

El peso molecular promedio numérico de los poliéteres empleados según la invención se sitúa con preferencia entre 100 g/mol y 2000 g/mol.

El componente III es con preferencia un copolímero por lo menos de tres bloques, obtenido por esterificación de un ácido dicarboxílico alifático con un poliéter soluble en agua o con una mezcla de poliéteres que contenga por lo menos un poliéter soluble en agua. El poliéter soluble en agua, o por lo menos un poliéter soluble en agua de la mezcla de poliéteres, corresponde con preferencia al componente (II).

El ácido dicarboxílico alifático tiene con preferencia un peso molecular de 400 g/mol a 1000 g/mol.

En calidad de ácido dicarboxílico alifático, saturado o insaturado, es posible utilizar con preferencia los siguientes:

- un ácido graso dimerizado, que opcionalmente puede haberse hidrogenado. Los expertos ya saben lo que es un ácido dímero. Estos ácidos dímeros pueden obtenerse con preferencia por oligomerización de ácidos grasos insaturados que tengan de 12 a 22 átomos de C, con preferencia por oligomerización del ácido oleico, ácido linolénico y/o ácido erúcico. Son preferidos los ácidos grasos dimerizados, es decir, los ácidos dímeros que tienen una cadena carbonada de hasta 36 átomos de C;
- un producto de reacción de anhídridos cíclicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, opcionalmente insaturados, con dioles o diaminas alifáticos, con preferencia en una proporción de 2:1. En este contexto es posible utilizar con preferencia los anhídridos dicarboxílicos cíclicos, por ejemplo el anhídrido maleico o anhídrido succínico.

Los dioles empleados para este fin son con preferencia dioles alifáticos lineales, cíclicos o ramificados que tienen de 2 a 20 átomos de C. Son ejemplos de tales dioles el etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-pentanodiol y 1,6-hexanodiol.

Además, los dioles pueden sufrir también una prolongación de su cadena por reacción con lactonas alifáticas y la consiguiente formación de oligoésteres o poliésteres. Estos poliésteres terminados en grupos dihidroxi pueden obtenerse con preferencia por polimerización de una o más lactonas opcionalmente sustituidas por alquilo, que tengan de 3 a 10 átomos de C, por ejemplo la propiolactona, valerolactona o caprolactona, empleando como componentes de partida por ejemplo los dioles antes descritos, en arreglo a las descripciones del documento EP-A-154 678 (US-A-4,647,647).

Las diaminas empleadas para la reacción pueden ser con preferencia diaminas alifáticas lineales, cíclicas o ramificadas, que tengan de 2 a 20 átomos de C y dos grupos amino primarios. Son ejemplos de tales diaminas la etileno-diamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, isoforonadiazina y el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodihexilmetano.

El componente (IV) es un polímero radial, que puede obtenerse por esterificación por lo menos de un ácido policarboxílico alifático, que tengan de tres a cinco grupos COOH, con un poliéter soluble en agua o con una mezcla de poliéteres, que incluya por lo menos un poliéter soluble en agua. El poliéter soluble en agua, o por lo menos un poliéter soluble en agua de la mezcla de poliéteres, corresponde con preferencia al componente (II).

Los ácidos policarboxílicos alifáticos de este tipo que pueden emplearse tienen con preferencia un peso molecular de 500 g/mol a 1500 g/mol. Cuando se utilice una mezcla de ácidos policarboxílicos, el peso molecular promedio numérico se situará con preferencia entre 500 g/mol y 1500 g/mol.

En calidad de ácido policarboxílico alifático que tenga de tres a cinco grupos carboxilo es preferible utilizar los siguientes:

- un ácido graso trimerizado, que opcionalmente puede haber sido hidrogenado. Los expertos ya saben lo que es un ácido trímero. Son preferidos los ácidos grasos trimerizados que tengan como máximo 54 átomos de C;
- un producto de reacción de anhídridos dicarboxílicos alifáticos cíclicos, opcionalmente insaturados, con polioles alifático que tengan de 3 a 5 grupos OH o poliaminas que tengan un total de 3 a 5 grupos amino primarios o

secundarios, en una proporción estequiométrica de: un grupo funcional amino por cada grupo funcional anhídrido. Los anhídridos cíclicos de ácidos carboxílicos que pueden utilizarse en este contexto incluyen, con preferencia, al anhídrido maleico y al anhídrido succínico.

- 5 En calidad de polioles es posible utilizar polioles alifáticos lineales, cíclicos o ramificados, que tengan de 3 a 20 átomos de C y de 3 a 5 grupos OH, por ejemplo la glicerina.

La cadena de los polioles puede prolongarse también por reacción con lactonas y la consiguiente formación de oligoésteres o poliésteres. Los poliésteres de este tipo, terminados en 3 - 5 grupos OH, pueden obtenerse por poli-  
10 merización de dos o más lactonas opcionalmente sustituidas por alquilo, que tengan de 3 a 10 átomos de C, por ejemplo la propiolactona, valerolactona o caprolactona, empleando como componentes de partida los polioles antes descritos, con arreglo a la descripción del documento EP-A-154 678 (US-A-4,647,647).

- 15 Las poliaminas empleadas para la reacción pueden ser poliaminas con preferencia alifáticas, lineales, cíclicas o ramificadas, que tengan de 3 a 20 átomos de C y que tengan un total de 3 a 5 grupos amino primarios o secundarios, por ejemplo la dipropilenotriamina.

En la reacción de esterificación para obtener los componentes (III) y (IV) es posible en cada caso esterificar por separado el ácido dicarboxílico y el ácido policarboxílico. Como alternativa puede utilizarse una mezcla para la  
20 esterificación.

Para la esterificación es preferible utilizar en calidad de ácido dicarboxílico o policarboxílico un ácido dímero y un ácido trímero, que, según el fabricante y el grado de pureza, son productos comerciales, suministrados en forma de  
25 mezcla de ácidos grasos monómeros, ácidos dímeros y ácidos trímeros, en diferentes proporciones. Los ácidos trímeros en particular pueden incluir también pequeñas cantidades de oligómeros, que pueden tener más de tres grupos funcionales ácido carboxílico. Los ácidos dímeros mencionados a continuación tienen normalmente < 8% en peso de ácidos grasos monómeros y hasta un 25% de ácidos trímeros. Los ácidos dímeros que son productos comerciales son por ejemplo el Empol® 1008, Empol® 1061, Empol® 1062, Pripol® 1006, Pripol® 1007 y Pripol®  
30 1022.

Los ácidos trímeros que son productos comerciales son por ejemplo el Empol® 1041 y Pripol® 1040.

Es preferido en especial emplear en calidad de ácidos dicarboxílicos y/o ácidos policarboxílicos los ácidos dímeros y trímeros mencionados antes para sintetizar los componentes (III) y (IV).  
35

La esterificación de los ácidos dicarboxílicos y policarboxílicos con los poliéteres, con preferencia del componente (II), se efectúa por métodos que los expertos ya conocen. Por consiguiente, la reacción de la mezcla puede realizarse en presencia de un catalizador de esterificación, por ejemplo, un ácido sulfónico, dilaurato de dibutil-estaño o una amina terciaria, a una temperatura de reacción de hasta 300°C, con preferencia de hasta 200°C. El agua liberada en  
40 el curso de la esterificación puede eliminarse por destilación azeotrópica con un disolvente apropiado para el arrastre, por ejemplo el xileno, benceno o tetracloruro de carbono, o por aplicación de vacío.

La esterificación se lleva con preferencia hasta un grado de conversión por lo menos del 90% de los grupos funcionales ácido de los ácidos dicarboxílicos y de los ácidos policarboxílicos.  
45

En el curso de la esterificación es también posible utilizar con preferencia un exceso de poliéter, que constituye el componente (II) de la mezcla de la invención.

Sin embargo, en la mezcla de la invención puede haber también un poliéter adicional como componente II, diferentes de los poliéteres empleados para la esterificación.  
50

El copolímero de tres bloques del componente (III) y el polímero radial del componente (IV) tiene un segmento insoluble en agua de un peso molecular promedio numérico de 400 g/mol a 1000 g/mol en el caso del componente III y de 500 g/mol a 1500 g/mol en el caso del componente IV, de este modo se consigue una estabilización más  
55 efectiva de los pigmentos en dispersión acuosa. Si este segmento es demasiado corto o demasiado soluble en agua, entonces la dispersión pigmentaria deja de tener una estabilidad suficiente y los pigmentos floculan. Si el segmento insoluble en agua es demasiado largo, entonces los componentes (III) y (IV) forman micelas en el agua. En términos generales, las micelas tienen un comportamiento dispersante inferior al que tienen los "unímeros" correspondientes, por lo tanto la formación de micelas no es deseable.

60 Las mezclas de la invención son apropiadas como agentes humectantes y dispersantes para muchas aplicaciones de base acuosa ya conocidas por la técnica anterior. Por ejemplo, pueden utilizarse en relación con la producción o procesamiento de pinturas, tintas de imprenta, recubrimientos del papel, colorantes para cuero y colorantes textiles, pastas, concentrados pigmentarios, cerámica, preparaciones cosméticas, con preferencia cuando contienen sólidos

en forma de pigmentos y/o cargas de relleno. Por ejemplo, las mezclas de la invención pueden utilizarse en asociación con la producción de recubrimientos industriales, recubrimientos de madera y muebles, pinturas de automóvil, pinturas marinas, pinturas anticorrosivas, barnizado de latas y barnizado de chapa (fleje) almacenada en rollos, y pinturas arquitectónicas, y para estas finalidades de uso, si se desea, pueden mezclarse ligantes ya conocidos y/o disolventes de bajo contenido en VOC, pigmentos y opcionalmente cargas de relleno con las mezclas poliméricas de la invención y agentes auxiliares convencionales.

Son ejemplos de ligantes convencionales las resinas basadas en poliuretanos, nitratos de celulosa, acetobutiratos de celulosa, resinas alquídicas, melamina, poliésteres, caucho clorado, epóxidos y acrilatos.

En calidad de agentes humectantes y dispersantes, las mezclas de bajo contenido de VOC de la invención son apropiadas también para la producción de pinturas al agua, por ejemplo los recubrimientos de electrodeposición catódica o anódica, por ejemplo para carrocerías de automóvil. Otros ejemplos de utilidad del agente dispersantes son los enlucidos (revoques), pinturas basadas en silicatos, pinturas de tipo emulsión, pinturas acuosas basadas en resinas alquídicas diluibles en agua, emulsiones de resinas alquídicas, sistemas híbridos, sistemas de 2 componentes, dispersiones de poliuretano y dispersiones de acrilato.

Las mezclas de la invención son también indicadas más en particular para producir concentrados de sólidos, con preferencia concentrados pigmentarios. A tal fin se introducen en agua, o en una mezcla de agua y disolventes o plastificantes orgánicos de bajo contenido en VOC, miscibles con agua, y se añaden con agitación los sólidos que se pretenden dispersar. Estos concentrados pueden contener además ligantes y/u otros auxiliares.

Los auxiliares que pueden añadirse a los concentrados pigmentarios son por ejemplo:

- antiespumantes, por ejemplo aceites minerales y silicona;
- agentes de control reológico, por ejemplo espesantes de poliuretano, ácidos silícicos pirogénicos, poliamidas y oligoureas;
- agentes de control reológico;
- antioxidantes;
- biocidas;
- oligosiloxanos y polisiloxanos modificados orgánicamente para la humectación superficial.

De todos modos, con las mezclas de la invención es también posible preparar de modo ventajoso concentrados pigmentarios estables sin disolventes. Es posible también emplear las mezclas de la invención para producir concentrados pigmentarios de buena fluidez a partir de tortas de filtro de pigmentos. En este caso la torta del filtro, que todavía puede contener agua, se combina con la mezcla de la invención y se dispersa la mezcla resultante. Los concentrados de sólidos de este tipo, con preferencia los concentrados pigmentarios, pueden incorporarse seguidamente a varios sustratos, por ejemplo, resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas de poliuretano o resinas epoxi. Los pigmentos que se dispersan directamente en las mezclas de la invención sin disolventes son especialmente indicados para pigmentar formulaciones de termoplásticos y de plásticos termoendurecibles.

Las mezclas poliméricas de la invención pueden utilizarse con ventaja en la producción de tintas para procesos de impresión sin impacto, por ejemplo el chorro de tinta térmico (thermal inkjet) y el proceso de chorro de burbujas de tinta (bubblejet). Las tintas pueden presentarse por ejemplo como formulaciones acuosas de tinta.

Las mezclas de la invención pueden emplearse también para la producción de preparaciones cosméticas, por ejemplo para producir maquillaje, polvos, lápices de labios, colorantes capilares, cremas, esmaltes (lacas) de uñas y productos de protección solar. Estas preparaciones pueden formar parte de las formulaciones típicas, por ejemplo en forma de emulsiones de agua en aceite (W/O) o de aceite en agua (O/W), soluciones, geles, cremas, lociones o nebulizadores. Las mezclas de la invención pueden utilizarse en tales casos como agentes dispersantes en dispersiones empleadas para producir estas preparaciones.

Otro objeto de la presente invención es la utilización de las mezclas de la invención como agentes humectantes y dispersantes. Estos agentes humectantes y dispersantes se emplean con preferencia para las finalidades de uso recién descritas.

Otra finalidad de uso es además la producción de un recubrimiento pigmentado sobre un sustrato, dicha pintura pigmentada se aplica al sustrato y después se seca al horno o se reticula la pintura pigmentada.

Para las finalidades de uso de las mezclas de la invención, estas podrán utilizarse opcionalmente junto con los ligantes habituales ya conocidos por el estado de la técnica.

Un uso de la invención consiste entre otros en la producción de sólidos dispersables, de forma de partículas pulverulentas y/o de partículas fibrosas, más en especial en la producción de pigmentos dispersables, cuyas partículas pueden recubrirse con una mezcla de la invención. Las operaciones de recubrimiento de este tipo sobre sólidos

orgánicos o inorgánicos pueden realizarse por métodos ya conocidos, descritos por ejemplo en el documento EP-A-0 270 126. Para ello el disolvente o emulsionante de bajo contenido de VOC puede eliminarse o bien dejarse en la mezcla, formando una pasta. Las pastas de este tipo son productos comerciales habituales, que, si se desea, pueden contener ligantes y también otros materiales auxiliares y adyuvantes.

5 En especial en el caso de los pigmentos, la modificación, es decir, el recubrimiento de la superficie del pigmento, puede realizarse añadiendo las mezclas de la invención durante o después de la síntesis de los pigmentos, es decir, añadiéndolas a la suspensión del pigmento suspensión, o durante o después del acabado del pigmento.

10 Los pigmentos pretratados de este modo se caracterizan por su gran facilidad de incorporación y por una mayor intensidad de color con respecto a los pigmentos, cuya superficie no se ha tratado.

Las mezclas de la invención son apropiadas como agentes humectantes y dispersantes para una gran variedad de pigmentos, por ejemplo los pigmentos monoazo, diazo, triazo y poliazo, pigmentos de oxazina, dioxazina y tiazina, pigmentos de dicetopirrololpirroles, ftalocianinas, ultramarino, y otros pigmentos de complejos metálicos, los pigmentos indigoides, los pigmentos de difenilmetano, triarilmetano, xanteno, acridina, quinacridona y metino, los pigmentos de antraquinona, pirantrona, perileno y de otros compuestos carbonilo policíclicos. Otros ejemplos de pigmentos orgánicos que pueden dispersarse con arreglo a invención podrán encontrarse en la siguiente monografía: W. Herbst, K. Hunger, "Industrial Organic Pigments", 1997 (editorial: Wiley-VCH, ISBN: 3-527-28836-8). Los ejemplos de pigmentos inorgánicos que pueden dispersarse con arreglo a la invención son los pigmentos basados en el negro de humo, grafito, cinc, dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, fosfato de cinc, sulfato de bario, litopones, óxido de hierro, ultramarino, fosfato de manganeso, aluminato de cobalto, estanato de cobalto, cincato de cobalto, óxido de antimonio, sulfuro de antimonio, óxido de cromo, cromato de cinc, óxidos metálicos mixtos basados en el níquel, bismuto, vanadio, molibdeno, cadmio, titanio, cinc, manganeso, cobalto, hierro, cromo, antimonio, magnesio, aluminio (por ejemplo, el amarillo de níquel-titanio, el amarillo de vanadato-molibdato de bismuto o el amarillo de titanio-cromo). Otros ejemplos se mencionan en la monografía siguiente: G. Buxbaum, "Industrial Inorganic Pigments", 1998 (editorial: Wiley-VCH, ISBN: 3-527-28878-3). Los pigmentos inorgánicos pueden ser también pigmentos magnéticos basados en hierro puro, óxidos de hierro, óxido de cromo u óxidos mixtos, pigmentos de efecto metálico que contienen aluminio, cinc, cobre o latón, también los pigmentos de brillo perlado, los pigmentos fluorescentes y los fosforescentes. Las mezclas poliméricas de la invención pueden utilizarse también para dispersar sólidos orgánicos o inorgánicos nanométricos, que tienen tamaños de partícula inferiores a 100 nm, por ejemplo ciertos tipos de negro de humo o partículas compuestas por un óxido o hidróxido metálico o semimetálico y también las partículas formadas por mezclas de óxidos o de hidróxidos metálicos y/o semimetálicos. Los óxidos apropiados para tal fin son los óxidos y/o los óxido-hidróxidos de aluminio, de silicio, de cinc, de titanio, que pueden utilizarse para fabricar estos sólidos divididos de partículas extremadamente finas. El proceso de fabricación de estas partículas de óxidos y/o de hidróxidos y/o de óxido-hidróxidos puede realizarse por varios métodos, son ejemplos de ello los procesos de intercambio iónico, los procesos de plasma, los procesos sol-gel, la precipitación, la trituración (por molienda, por ejemplo) o la hidrólisis en la llama, etc. Estos sólidos nanométricos pueden ser también lo que se llama partículas híbridas, cuya estructura está formada por un núcleo inorgánico y un caparazón orgánico, o viceversa.

Las cargas de relleno en forma pulverulenta o fibrosa, que pueden dispersarse con arreglo a la invención, incluyen las formadas por partículas en forma pulverulenta o fibrosa de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, dióxido de silicio, tierra de diatomeas, tierra silíceas, cuarzo, gel de sílice, talco, caolín, mica, perlita, feldespato, pizarra molida, sulfato cálcico, sulfato bórico, carbonato cálcico, calcita, dolomita, vidrio o carbono. Otros ejemplos de pigmentos o cargas de relleno dispersables podrán encontrarse en el documento EP-A-0 270 126. También los agentes mateantes, por ejemplo los ácidos silícicos, pueden igualmente dispersarse y estabilizarse perfectamente con las mezclas de la invención.

50 Otro objeto de la presente invención son, pues, las pinturas y las pasta que contienen por lo menos una mezcla de la invención y por lo menos un pigmento, agua, y, si se desea, un vehículo orgánico de bajo contenido en VOC y también, si se desea, ligantes y auxiliares habituales.

55 Otro objeto de la presente invención son, pues, los pigmentos mencionados previamente, recubiertos por lo menos con una mezcla de la invención.

## Ejemplos

I Obtención de los copolímeros con grupos carboxilo

60 Polímero 1: resina de SMA alternante que tiene una proporción entre estireno y anhídrido maleico de 2:1

Se calientan a 140°C 27,3 g de acetato de metoxipropilo, 4,2 g de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno y 3,3 g de estireno. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se añaden y se mezclan durante 100 min 14,4 g de anhídrido maleico y 2,3 g de AMBN, parcialmente disuelto en 21,7 g de acetato de metoxipropilo y después se añaden 26,8 g de esti-



reno durante 85 min. Después de un tiempo de reacción posterior de 1 h, se enfría la solución de polímero a temperatura ambiente. Contenido de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno residual: 0,1%.  
M<sub>n</sub>: 2775 g/mol.

- 5 Polímero 2: resina de SMA alternante que tiene una proporción entre estireno y anhídrido maleico de 1:1

Se calientan a 140°C 11,3 g de acetato de metoxipropilo y 5,8 g de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se añaden y se mezclan durante 100 min 20,4 g de anhídrido maleico y 2,8 g de AMBN, parcialmente disuelto en 38,1 g de acetato de metoxipropilo y después se añaden durante 100 min 21,6 g de estireno. Después de un tiempo de reacción posterior de 1 h, se enfría la solución de polímero a temperatura ambiente. Contenido de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno residual: 0,1%.  
M<sub>n</sub>: 1886 g/mol.

Polímero 3: copolímero de dos bloques

Se calientan a 140°C 27,3 g de acetato de metoxipropilo y 4,2 g de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se añaden y se mezclan durante 100 min 14,4 g de anhídrido maleico y 2,3 g de AMBN, parcialmente disuelto en 21,7 g de acetato de metoxipropilo y después se añaden 26,8 g de estireno durante 85 min. Después de un tiempo de reacción posterior de 15 min, se añaden y mezclan durante 100 min 1 g de AMBN, parcialmente disuelto en 10 g de acetato de metoxipropilo, y 10 g de estireno. Después de un tiempo de reacción posterior de 1 h, se enfría la solución de polímero a temperatura ambiente. Contenido de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno residual: 0,08%.  
M<sub>n</sub>: 3156 g/mol.

Polímero 4: copolímero de dos bloques

Se calientan a 120°C 22,8 g de acetato de metoxipropilo, 13,8 g de BlocBuilder y 31,2 g de estireno. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se añaden y se mezclan durante 100 min 24,7 g de ácido acrílico, parcialmente disuelto en 7,6 g de acetato de metoxipropilo. Después de un tiempo de reacción posterior de 2 h, se enfría la solución de polímero a temperatura ambiente.  
M<sub>n</sub>: 2835 g/mol.

Los pesos moleculares se determinan mediante cromatografía de infiltración sobre gel, empleando como eluyente el THF y como patrón el poliestireno.

II Copolímeros salinizados

Solución de polímero 1

Se mezclan 100 g de una solución de polímero 1 en acetato de metoxipropilo con 10,7 g de NaOH y 91,05 g de agua y se calientan a 100°C, el acetato de metoxipropilo se va eliminando por destilación azeotrópica. Se diluye la mezcla con agua hasta el 40 % en peso de sólidos.

Solución de polímero 2

Se mezclan 100 g de una solución de polímero 2 en acetato de metoxipropilo con 23,6 g de KOH y 110,4 g de agua y se calientan a 100°C, el acetato de metoxipropilo se va eliminando por destilación azeotrópica. Se diluye la mezcla con agua hasta el 40 % en peso de sólidos.

Solución de polímero 3

Se mezclan 100 g de una solución de polímero 2 en acetato de metoxipropilo con 21,4 g de dimetilaminopropilamina y 107,1 g de agua y se calientan a 100°C, el acetato de metoxipropilo se va eliminando por destilación azeotrópica. Se diluye la mezcla con agua hasta el 40 % en peso de sólidos.

Solución de polímero 4

Se disuelven 12,2 g de KOH en 60 g de agua y a continuación se disuelven 27,78 g de resina SMA 1000 a 80°C.

Solución de polímero 5

Se mezclan 100 g de una solución de polímero 4 en acetato de metoxipropilo con 21,5 g de KOH y 122,3 g de agua y se calientan a 100°C, el acetato de metoxipropilo se va eliminando por destilación azeotrópica. Se diluye la mezcla con agua hasta el 40 % en peso de sólidos.

## Solución de polímero 6

Se disuelven 16 g de KOH en 250 g de agua y a continuación se disuelven 50 g de resina SMA 1000 a 80°C. Después se añaden 150 g de una diamina terciaria alcoxilada (ejemplo 9 de la patente US 2006/0089426). Se diluye la mezcla con agua hasta el 40 % en peso de sólidos.

## III Productos de esterificación

## Éster 1

En un matraz de depositan 10,04 g de Pripol 1022, 29,92 g de Pluriol A 750 E y 0,1 g de ácido para-toluenosulfónico y se hace reaccionar esta mezcla inicial a 210°C, eliminándose el agua que se va formando. La reacción se da por finalizada cuando se ha esterificado el 90 % de los grupos carboxilo. A continuación se ajustan los sólidos con agua al 40% en peso.

## Éster 2

En un matraz de depositan 24,35 g de Pripol 1022, 202,7 g de Pluriol A2300PE y 0,15 g de ácido para-toluenosulfónico y se hace reaccionar esta mezcla inicial a 210°C, eliminándose el agua que se va formando. La reacción se da por finalizada cuando se ha esterificado el 90 % de los grupos carboxilo. A continuación se ajustan los sólidos con agua al 40% en peso.

## Éster 3 (ejemplo comparativo)

En un matraz de depositan 10,04 g de Pripol 1022, 14,96 g de Pluriol A 750 E y 0,06 g de ácido para-toluenosulfónico y se hace reaccionar esta mezcla inicial a 210°C, eliminándose el agua que se va formando. La reacción se da por finalizada cuando se ha esterificado solamente el 50% de los grupos carboxilo. A continuación se ajustan los sólidos con agua al 40% en peso.

## Éster 4 (ejemplo comparativo)

En un matraz de depositan 8,72 g de ácidos grasos de talol (tall oil), 26,1 g de Pluriol A 750 E y 0,06 g de ácido para-toluenosulfónico y se hace reaccionar esta mezcla inicial a 210°C, eliminándose el agua que se va formando. La reacción se da por finalizada cuando se ha esterificado el 90 % de los grupos carboxilo. A continuación se ajustan los sólidos con agua al 40% en peso.

## IV Mezcla de copolímeros salinizados (productos II) y de productos de esterificación (productos III)

## Agente humectante y dispersante 1 (de la invención) (W&amp;D1)

Se mezclan 50 g de la solución de polímero 4 con 50 g del éster 1 y se homogeneízan.

## Agente humectante y dispersante 2 (ejemplo comparativo) (W&amp;D2)

Se mezclan 50 g de la solución de polímero 4 con 50 g del éster 3 y se homogeneízan.

## Agente humectante y dispersante 3 (ejemplo comparativo) (W&amp;D3)

Se mezclan 50 g de la solución de polímero 4 con 50 g del éster 4 y se homogeneízan.

BlocBuilder	iniciador de polimerización, fabricante: Arkema
resina SMA 1000	copolímero de estireno/anhídrido maleico; fabricante: Cray Valley
Pripol 1022	ácido dímero (1-3% de monoácido, 74-85% de ácido dímero, 15-23% de ácido trímero); fabricante: UniQuema
Pluriol A750E	poliéterglicol obtenido a partir de metanol; fabricante: BASF
Pluriol A2300PE	poliéter EO-PO obtenido a partir de 1-butanol; fabricante: BASF

## V Ensayos de aplicación

## 5.1 Formulaciones

## 5.1.1 Concentrados pigmentarios acuosos

	Tronox CR 826	Monarch 120	Heliogen Blau L7101F
agua	20,15	58,9	37,65

	Tronox CR 826	Monarch 120	Heliogen Blau L7101F
W&D 1, 2 ó 3 o éster 1 o solución SMA 4	3,75	20	26,25
BYK® 024	1,0	1,0	1,0
Parmetol A26	0,1	0,1	0,1
Pigmento	75	20	35,0
% en peso	100,00	100,00	100,00

W&D = agente humectante y dispersante

Se prepara el concentrado pigmentario que contiene el pigmento Tronox en una máquina dispersadora ("dissolver"), cuya agitador gira con una velocidad de 10 m/s durante un tiempo de dispersión de 29 min.

- 5 Los dos pigmentos restantes se dispersan en una máquina agitadora Skandex con perlas de vidrio durante 120 min.

#### 5.1.2 Pinturas pigmentadas

barniz transparente	
Mowilith LDM 7416	71,30
Agua	13,30
AMP 90	0,20
Propilenglicol	1,50
Texanol	2,00
Agua	3,60
BYK-028	0,50
Tafigel PUR 40	0,30
Parmetol A 26	0,20
"dissolver" a 3 m/s durante 5 min	
BYK-348	0,50
Agua	6,60
total % en peso	100,00

- 10 Alargamientos de pastas pigmentarias

Tronox (como pigmento):

- 15 concentrado pigmentario 12 g  
barniz transparente 30 g  
42 g

Heliogen Blau o Monarch (como pigmento):

- 20 concentrado pigmentario 3 g  
barniz transparente 30 g  
33 g

Se agita el concentrado pigmentario con el barniz durante 5 min.

- 25 Tronox CR 826: pigmento de titanio dióxido, fabricante: Tronox  
Heliogen Blau L7101F: pigmento de ftalocianina, fabricante: BASF  
Monarch 120: pigmento de negro de humo, fabricante: Cabot  
BYK® 024: antiespumante, fabricante: Byk Chemie GmbH  
Parmetol A26: conservante, fabricante: S&M-Chemie  
30 Mowilith LDM7416: dispersión de copolímero de estireno/acrilato, fabricante: Celanese  
AMP90: 2-amino-2-metilpropanol, fabricante: Dow  
Tafigel PUR 40: espesante asociativo, fabricante: Münzing-Chemie  
BYK® 028: antiespumante, fabricante: Byk Chemie GmbH  
BYK® 348: agente humectante de sustrato, fabricante: Byk Chemie GmbH  
35 Texanol: agente coalescente, fabricante: Eastman  
propilenglicol: disolvente, fabricante: Dow

#### 5.2 Resultados de los ensayos

- 40 5.2.1 Concentrados pigmentarios acuosos

Pigmento	agente humectante y disper-	Evaluación de concentrados pigmentarios
----------	-----------------------------	---

	sante (W&D)	viscosidad	tamaño de partícula	un día de almacenaje a t.amb.
Tronox	éster 1 (comparativo)	no dispersable		-
	solución SMA 4 (comparativa)	fluido	15 µm	1
	W&D 1	fluido	15 µm	1
	W&D 2 (comparativo)	fluido	15 µm	2
	W&D 3 (comparativo)	fluido	15 µm	2
Heliogen Blau	éster 1	fluido	15 µm	1
	solución SMA 4	muy viscoso	60-100 µm	3
	W&D 1	fluido	15 µm	1
	W&D 2	fluido	25 µm	1
	W&D 3	fluido	10 µm	1
Monarch	éster 1	fluido	10 µm	1
	solución SMA 4	espumoso	> 100 µm	2
	W&D 1	fluido	10 µm	1
	W&D 2	fluido	10 µm	1
	W&D 3	fluido	10 µm	1

1: No se observa sedimentación de pigmentos, aumento de viscosidad: entre cero y ligera

2: Sedimentación de pigmentos

3: No se observa sedimentación de pigmentos, aumento brusco de la viscosidad

5

Se mide el tamaño de partícula con un grindómetro de 100 µm estando la pintura húmeda, ya que los concentrados pigmentarios acuosos no pueden aplicarse al grindómetro en forma de película continua, ya que se producen defectos de humectación.

#### 10 5.2.2 Alargamientos de pastas pigmentarias

Pigmento	agente humectante y dispersante (W&D)	brillo (20°)	brillo (60°)	motas (puntos)
Tronox	éster 1	no es posible el alargamiento		
	solución SMA 4	19,7	52,2	ninguno
	W&D 1	15,8	55,8	ninguno
	W&D 2	13,4	54,7	ninguno
	W&D 3	18,4	58,7	ninguno
Heliogen Blau	éster 1	66,1	80	ninguno
	solución SMA 4	58,3	77,5	muchos
	W&D 1	69,9	81,6	ninguno
	W&D 2	65,3	79,4	ninguno
	W&D 3	67,3	80,0	ninguno
Monarch	éster 1	65,7	80,6	ninguno
	solución SMA 4	12,0	42,6	muchos
	W&D 1	66,5	81,4	ninguno
	W&D 2	65,3	80,7	ninguno
	W&D 3	65,1	80,6	ninguno

Las mediciones de brillo se realizan empleando un aparato del tipo "color guide sphere" de BYK-Gardner.

15 Los resultados ponen de manifiesto que no todos los pigmentos seleccionados dan concentrados pigmentarios y alargamientos de suficiente calidad empleando los componentes individuales de la mezcla: por un lado el componente no iónico que contiene el poliéter (éster 1) y por otro lado el copolímero salinizado (solución SMA 4). No se consigue ningún concentrado pigmentario con el éster 1 y el pigmento inorgánico Tronox.

20 El copolímero ácido salinizado es apropiado para el pigmento inorgánico Tronox, pero presenta debilidades cuando se emplean los dos pigmentos orgánicos (concentrado pigmentario muy viscoso o espumoso, una parte de cuyos pigmentos está presente todavía en forma de aglomerados y los alargamientos presentan motas).

25 Con la mezcla de la invención (agente humectante y dispersante 1) es posible preparar concentrados pigmentarios fluidos y estables al almacenaje, idóneos para la formulación de pinturas sin motas, no solo con el pigmento inorgánico, sino también con los dos pigmentos orgánicos.

Los concentrados pigmentarios de Tronox, que contienen los agentes humectantes y dispersantes de los ejemplos comparativos 2 y 3, presentan una estabilidad al almacenaje peor que la mezcla de la invención.

30

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC), cuya fracción de disolventes orgánicos volátiles no debe superar los límites definidos en las normas ISO 11890-2 o DIN 55649, y está formada por:

I del 10% al 80% en peso de un copolímero salinizado por lo menos en un 50% formado por unidades polimerizadas de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo fenilo y por lo menos un ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y/o por lo menos un ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, y opcionalmente derivados de los mismos,

II del 1% al 30% en peso de por lo menos un poliéter lineal, con preferencia alifático, provisto de un grupo OH terminal, soluble en agua, y que está formado por lo menos en un 25 % molar por unidades óxido de etileno,

III del 5% al 80% en peso de por lo menos un producto de esterificación de un ácido dicarboxílico alifático, y de por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II que tiene con preferencia un peso molecular promedio numérico de  $\leq 2000$  g/mol o de una mezcla de poliéteres que contiene por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II que tiene con preferencia un peso molecular promedio numérico de  $\leq 2000$  g/mol,

y

IV del 3% al 80% en peso de por lo menos un polímero radial (en forma de estrella) que puede obtenerse por esterificación de por lo menos un ácido carboxílico alifático que contiene de tres a cinco grupos carboxilo con por lo menos uno de los poliéteres solubles en agua del componente II que tienen con preferencia un peso molecular promedio numérico de  $\leq 2000$  g/mol, o con una mezcla de poliéteres que contiene por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II que tiene con preferencia un peso molecular promedio numérico de  $\leq 2000$  g/mol,

la suma de los % en peso de los componentes de I a IV deberá ser siempre igual al 100% en peso y el % en peso de los componentes I-IV se basa en cada caso en el peso total de los componentes I-IV.

2. Una mezcla según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene:

del 30% al 70% en peso del componente I,  
del 2% al 10% en peso del componente II,  
del 10% al 50% en peso del componente III,  
y  
del 5% al 20% en peso del componente IV,

la suma de los % en peso de los componentes de I a IV deberá ser siempre igual al 100% en peso y el % en peso de los componentes I-IV se refiere en cada caso al peso total de los componentes I-IV.

3. Una mezcla según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el componente I está salinizado por lo menos en un 75% y con preferencia está en forma de sal de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amónica, con mayor preferencia en forma de sal sódica o potásica.

4. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque el copolímero salinizado del componente I se obtiene por polimerización por lo menos de un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo fenilo y que tiene con preferencia de 8 a 20 átomos de C, siendo posible que los restos fenilo estén opcionalmente sustituidos por lo menos una vez por lo menos por un ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado que tiene con preferencia de 3 a 8 átomos de carbono y/o por lo menos por un ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado que tiene con preferencia de 4 a 10 átomos de carbono y/o por los anhídridos cíclicos de los mismos, y opcionalmente por los correspondientes derivados de los mismos, con preferencia ésteres y amidas.

5. Una mezcla según la reivindicación 4, caracterizada porque como monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos fenilos se utiliza por lo menos un monómero elegido entre el grupo formado por el estireno, (met)acrilato de bencilo y acrilato de fenilo, siendo posible que los restos fenilo estén opcionalmente sustituidos de 1 a 4 veces, con preferencia se utiliza el estireno opcionalmente sustituido, y

como ácido monocarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado se emplea el ácido acrílico o ácido metacrílico y como ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y/o sus anhídridos cíclicos se emplea por lo menos un ácido dicarboxílico elegido entre el grupo formado por el ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico y/o anhídrido maleico, y opcionalmente, como derivado de los mismos, con preferencia un éster o amida.

6. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizada porque el componente I es un copolímero de estireno/anhídrido maleico salinizado, que tiene una proporción entre estireno y anhídrido maleico

comprendida entre 1:1 y 8:1, con preferencia entre 1:1 y 2:1.

7. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizada porque el componente II es por lo menos un poliéter soluble en agua, que está constituido por lo menos en un 50 % molar por óxido de etileno.

8. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizada porque el componente II es por lo menos un poliéter soluble en agua que está formado por unidades de óxido de etileno y por unidades por lo menos de otro óxido de alquileo, con preferencia de óxido de propileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno o

está formado por unidades óxido de etileno y por unidades por lo menos de un éter de glicidilo alifático o aromático que tiene de 3 a 20 átomos de C, con preferencia el éter de isopropil-glicidilo, el éter de n-butil-glicidilo, el éter de fenil-glicidilo o el éter de 2-etilhexil-polglicidilo, y/o por unidades por lo menos de una lactona alifática que tiene de 3 a 10 átomos de C, con preferencia la propiolactona, valerolactona y/o  $\epsilon$ -caprolactona.

9. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizada porque el componente III es el producto de esterificación por lo menos de un poliéter soluble en agua del componente II o de una mezcla de poliéteres que contiene por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II y de un ácido dímero alifático, opcionalmente saturado, que puede obtenerse por oligomerización de ácidos grasos insaturados que tengan de 12 a 22 átomos de C.

10. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizada porque el componente III es el producto de esterificación por lo menos de un poliéter soluble en agua del componente II o de una mezcla de poliéteres que contenga por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II y

de un ácido dicarboxílico alifático opcionalmente parcialmente esterificado, que puede obtenerse por reacción de un anhídrido dicarboxílico alifático opcionalmente insaturado, con preferencia anhídrido maleico o anhídrido succínico, con por lo menos un diol alifático que tenga de  $C_2$  a  $C_{20}$ , que puede haber sufrido una prolongación de cadena por reacción con un poliéster alifático terminados en grupos dihidroxi, basado por lo menos en una lactona alifática que tenga de 10 átomos de C, o

de un ácido dicarboxílico alifático opcionalmente parcialmente amidado, que puede obtenerse por reacción de un anhídrido dicarboxílico alifático opcionalmente insaturado, con preferencia anhídrido maleico o anhídrido succínico, con por lo menos una diamina alifática o cicloalifática, lineal o ramificada, que contenga dos grupos amino primarios y tenga de 2 a 20 átomos de C.

11. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizada porque el componente IV es el producto de esterificación por lo menos de uno de los poliéteres solubles en agua del componente II o de una mezcla de poliéteres que contenga por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II y de un ácido trímero opcionalmente saturado que puede obtenerse por oligomerización de un ácido graso insaturado que tenga de 12 a 22 átomos de C.

12. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11, caracterizada porque el componente IV es el producto de esterificación por lo menos de un poliéter soluble en agua del componente II o de una mezcla de poliéteres que contenga por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II, y

de por lo menos un ácido policarboxílico alifático, opcionalmente parcialmente esterificado, que contiene de 3 a 5 grupos carboxilo y puede obtenerse por reacción de un anhídrido dicarboxílico alifático opcionalmente insaturado, con preferencia anhídrido maleico o anhídrido succínico, con por lo menos un poliol alifático que tenga de 3 a 5 grupos OH, cuya cadena opcionalmente se ha prolongado por reacción con un poliéster basado en lactonas alifáticas que tienen de 3 a 10 átomos de C, en una proporción estequiométrica entre el grupo funcional anhídrido y el grupo funcional hidroxilo de 1:1, o

de un ácido policarboxílico alifático, opcionalmente amidado, que contiene de 3 a 5 grupos carboxilo y puede obtenerse por reacción de un anhídrido dicarboxílico alifático opcionalmente insaturado, con preferencia anhídrido maleico o anhídrido succínico, con poliaminas alifáticas que tengan un total de 3 a 5 grupos amino primarios y/o secundarios, en una proporción estequiométrica entre el grupo funcional anhídrido y el grupo funcional amino de 1:1.

13. Una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11, caracterizada porque el componente III y el IV son productos de esterificación de una mezcla de ácidos dímeros y ácidos trímeros, que puede obtenerse por oligomerización de ácidos grasos insaturados que tengan de 12 a 22 átomos de C, con por lo menos uno de los poliéteres solubles en agua del componente II o con una mezcla de poliéteres que contenga por lo menos un poliéter soluble en agua del componente II, en la que la proporción entre el ácido dímero y el ácido trímero empleada en la mezcla se sitúa con preferencia entre 10:90 y 90:10 y el ácido dímero tiene con preferencia como máximo 36 átomos de C y el ácido trímero como máximo 54 átomos de C.

14. Uso de una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13 como un agente humectante y dispersante de bajo contenido de VOC, cuya fracción de disolventes orgánicos volátiles no debe superar los límites definidos en las normas ISO 11890-2 o DIN 55649.
- 5 15. Uso según la reivindicación 14 para dispersar sólidos, con preferencia para dispersar pigmentos, o para preparar un concentrado pigmentario acuoso de bajo contenido de VOC, cuya fracción de disolventes orgánicos volátiles no debe superar los límites definidos en las normas ISO 11890-2 o DIN 55649.
- 10 16. Uso de un concentrado pigmentario según la reivindicación 15 para producir materiales de recubrimiento, con preferencia pinturas.
- 15 17. Concentrado pigmentario acuoso de bajo contenido de VOC que, como agente humectante y dispersante, contiene una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13, cuya fracción de disolventes orgánicos volátiles no debe superar los límites definidos en las normas ISO 11890-2 o DIN 55649.
- 20 18. Una pintura o pasta que contiene por lo menos un pigmento, una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13, un medio de dispersión acuoso y opcionalmente un vehículo orgánico de bajo contenido de VOC, cuya fracción de disolventes orgánicos volátiles no debe superar los límites definidos en las normas ISO 11890-2 o DIN 55649, y opcionalmente otros materiales auxiliares.
- 25 19. Un sólido fibroso o dividido en múltiples partículas, dispersables, con preferencia un pigmento recubierto con una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13.
- 20 20. Uso de una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 13 para producir una tinta, con preferencia una tinta acuosa para el proceso de impresión sin impacto, o como agente humectante y dispersante en preparaciones cosméticas, con preferencia emulsiones de agua en aceite (W/O) o de aceite en agua (O/W), soluciones, geles, cremas, lociones o nebulizadores (spray).