

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 155**

51 Int. Cl.:

C09B 67/20 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 7/02 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2010** **E 10700298 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013** **EP 2396371**

54 Título: **Preparados de pigmentos sólidos fácilmente dispersables**

30 Prioridad:

12.02.2009 DE 102009008740

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.06.2013

73 Titular/es:

CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building, Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola , VG

72 Inventor/es:

BECK, DIETMAR;
BECHTOLD, UWE;
FECHNER, BJÖRN y
PITARCH LÓPEZ, JESÚS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 406 155 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

Preparados de pigmentos sólidos fácilmente dispersables

5 Objeto de la presente invención son preparados de pigmentos sólidos que contienen aditivos de dispersión a base de polímeros solubles en agua y con contenido en grupos sulfonato, y su uso para la tinción de materiales naturales y sintéticos.

10 En la producción de agentes de revestimiento pigmentados es decisivo para la calidad una distribución fina y uniforme de las partículas sólidas en el sistema de agentes de revestimiento. Si las partículas de pigmento no se dispersan y estabilizan óptimamente en el sistema de aplicación, pueden aparecer fenómenos de floculación y la formación de sedimentos que pueden conducir a variaciones indeseadas de la viscosidad del sistema de aplicación, a variaciones en la tonalidad y a pérdidas en la intensidad de color, capacidad de cubrición, brillo, homogeneidad, brillantez, así como a tonalidades difícilmente reproducibles y a una tendencia al escurrimiento
15 elevada en el caso de barnices. Con el fin de facilitar la distribución fina y la estabilización de pigmentos en sistemas de pinturas, tintas de imprenta y barnices y, con ello, alcanzar las propiedades técnicas de aplicación óptimas se utilizan a menudo agentes humectantes y dispersantes. La dispersión de pigmentos orgánicos en un sistema de aplicación es, sin embargo, un proceso crítico y complejo. Por norma general, los pigmentos se incorporan en una fase líquida mediante el empleo de molinos de bolas, molinos de bolas con mecanismo agitador
20 o molinos de perlas de alto rendimiento que consumen mucha energía en combinación con agentes dispersantes y humectantes. Una posibilidad de configurar a la pigmentación de sistemas de pinturas, tintas de imprenta y barnices de manera más eficaz y menos costosa y con un menor consumo de energía consiste en utilizar preparados de pigmentos sólidos fácilmente dispersables que se puedan incorporar en el sistema de aplicación con un consumo de energía esencialmente menor y un desarrollo del color más rápido que los pigmentos
25 habituales, lo cual es de una gran ventaja industrial.

En el documento WO 2004/046251 se describen preparados de pigmentos sólidos que contienen aditivos aniónicos solubles en agua a base de homopolímeros y copolímeros de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos etilénicamente insaturados.

30 A partir del documento WO 2004/074383 se conocen preparados de pigmentos sólidos que se pueden dispersar fácilmente exclusivamente en medios de aplicación con contenido en disolventes.

El documento EP-A1-1 132 434 da a conocer la preparación de preparados de pigmentos fácilmente dispersables mediante el uso de agentes dispersantes a base de polialquilenglicoles aromáticos. Estos preparados son exclusivamente compatibles con sistemas de aplicación acuosos.

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 de dispersión 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 ejemplos de aditivos dispersantes de este tipo se menciona el producto de reacción de un copolímero de
40 estireno y anhídrido de ácido maleico con una poliéteramina. Sin embargo, la dispersión en sistemas de barniz muy hidrófobos tales como, p. ej., barnices industriales con contenido en disolventes a base de resinas alquídicas de aceites de longitud larga no es suficiente.

El documento US 006/0142416 da a conocer colorantes dispersables que se componen de pigmentos y copolímeros con un contenido en grupos sulfonato en la superficie de los pigmentos de más de 100 $\mu\text{mol/g}$, para
45 tintas para impresoras de chorro de tinta exclusivamente acuosas. No obstante, estos colorantes dispersables se preparan mediante un procedimiento complejo. Primeramente, el pigmento se ha de dispersar con ayuda de coadyuvantes de dispersión y un elevado consumo de energía, a continuación se añaden monómeros a la dispersión de los pigmentos y se incorporan por polimerización durante varias horas. Los colorantes se aíslan
50 después de varias etapas de centrifugación y lavado.

Existe una demanda de preparados de pigmentos que presenten una fácil capacidad de dispersión tanto en medios de aplicación acuosos como también en medios de aplicación con contenido en disolventes. Preparados de pigmentos de este tipo han de ser universalmente compatibles y su incorporación debe tener lugar fácilmente de
55 manera independiente del medio de aplicación y sin etapas adicionales. Dispersables fácilmente significa que el pigmento se puede incorporar en el sistema de aplicación con una aportación de energía muy baja y un elevado y rápido desarrollo del color. Fuerzas de cizalla suaves tales como, p. ej., el efecto de un disolvedor (agitador de dientes de sierra) deben ser suficientes con el fin de alcanzar una dispersión completa del pigmento, de modo que se puede renunciar a etapas de dispersión ulteriores costosas.

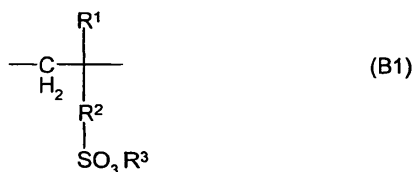
Sorprendentemente, se encontró que los preparados de pigmentos sólidos definidos en lo que sigue se pueden dispersar fácilmente en medios de aplicación tanto acuosos como también con contenido en disolventes no polares y, por lo tanto, resuelven el problema precedentemente mencionado.

5 Objeto de la invención son preparados de pigmentos sólidos, que contienen

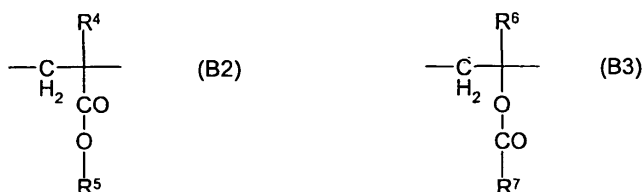
(A) 5 a 99% en peso, preferiblemente 40 a 99% en peso de al menos un pigmento, exceptuado C.I. pigmento azul 15:3,

10 (B) 1 a 95% en peso, preferiblemente 1 a 60% en peso de al menos un aditivo de dispersión soluble en agua a base de copolímeros consistentes en las siguientes unidades estructurales:

(i) 1,0 a 50% en moles, preferiblemente 5 a 30% en moles de la unidad estructural B1



15 (ii) 50 a 99,0% en moles, preferiblemente 60 a 95% en moles de las unidades estructurales B2 y B3 en conjunto, en donde de las mismas pueden estar contenidos 0 a 100% en moles de la unidad estructural B2 y 0 a 100% en moles de la unidad estructural B3



(iii) 0 a 49% en moles, por ejemplo 1 a 20% en moles de la unidad estructural B4

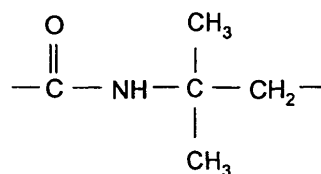


20

en donde

R¹, R⁴, R⁶ y R⁸, independientemente uno de otro, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R² es un enlace covalente, alquilen C₁-C₄, alquilen C₁-C₄-arileno C₆-C₁₂, arileno C₆-C₃₀ o el radical



25

R³ es hidrógeno, Na⁺, K⁺ o N(R¹)₄⁺,

R⁵ y R⁷, independientemente uno de otro, significan alquilo C₁-C₄₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₅-C₃₀, alquilen C₁-C₄-arilo C₆-C₁₂ o arilo C₆-C₃₀, y

R⁹ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₅-C₃₀, arilo C₆-C₃₀, alquilen C₁-C₄-arilo C₆-C₁₂, -F, -Cl, -Br, -OH o -CN,

30

y en donde arilo puede estar sustituido con grupos alquilo C₁-C₄;

(C) 0 a 30% en peso, preferiblemente 0,1 a 10% en peso de un coadyuvante del grupo de los materiales de carga, agentes ignifugantes, agentes conservantes, agentes fotoprotectores, dispersadores pigmentarios y no pigmentarios, tensioactivos, agentes antioxidantes, antiespumantes, resinas y antiestáticos,

35

en cada caso referido al peso total del preparado de pigmentos,

y en donde el contenido en grupos sulfonato de (B1) es mayor que 1 μmol y menor que 100 μmol por gramo de preparado de pigmentos sólido, preferiblemente 3 a 98 μmol/g, de manera particularmente preferida 9 a 95 μmol/g.

En calidad de pigmentos (A) se prefieren pigmentos orgánicos. Entre estos entran en consideración pigmentos monoazo, disazo, pigmentos azo con barniz, pigmentos de β -naftol, naftol AS, bencimidazolona, de condensación disazo, pigmentos de complejos azo-metálicos y pigmentos policíclicos tales como, p. ej., pigmentos de ftalocianina, excluido el C.I. pigmento azul 15:3, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrolopirrol, o un negro de carbono de carácter ácido a alcalino del grupo de los negros de carbono de horno y negros de carbono de gas.

De los pigmentos orgánicos mencionados son particularmente adecuados aquellos que son lo más finos posible para la producción de los preparados, poseyendo preferiblemente el 95%, y de manera particularmente preferida el 99% de las partículas de pigmentos un tamaño de partículas ≤ 500 nm.

Convenientemente, las partículas de pigmentos tienen un valor d_{50} entre 50 y 500 nm, preferiblemente entre 70 y 350 nm.

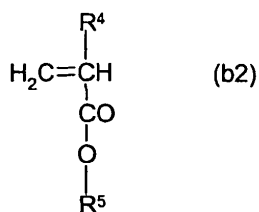
Como elección a modo de ejemplo de pigmentos orgánicos preferidos se han de mencionar en este caso pigmentos de negro de carbono tales como, p. ej., negros de carbono de gas o de horno; pigmentos monoazo y disazo, en particular los pigmentos del Índice de Color pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 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 marrón 41; pigmentos β -naftol y naftol AS, en particular los pigmentos de 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 38 o pigmento marrón 1; pigmentos de complejos azo y metales con barniz, en particular el pigmentos de 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 de 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 rojo 176, pigmento rojo 185, pigmento rojo 208, pigmento violeta 32, pigmento naranja 36, pigmento naranja 62, pigmento naranja 72, o pigmento marrón 25; pigmentos de isoindolinona e isoindolina, en particular los pigmentos de Índice de Color pigmento amarillo 139 o pigmento amarillo 173; pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos de Índice de Color pigmento azul 15, pigmento azul 15:1, pigmento azul 15:2, 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 de 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 triarilcarbonio, en particular los pigmentos de Índice de Color pigmento rojo 169, pigmento azul 56 o pigmento azul 61; pigmentos de dicetopirrolopirrol, en particular los pigmentos de 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.

La unidad estructural B1 se deriva de ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados de la fórmula general (b1).



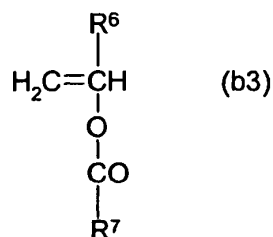
Ejemplos de ellos son: ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido p-estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sales de los mismos. Preferiblemente, en el copolímero los grupos ácido sulfónico se presentan en forma de sal, por ejemplo como sal de sodio, potasio o amonio.

La unidad estructural B2 se deriva de ésteres de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados de la fórmula general (b2).



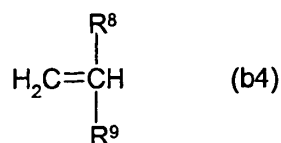
Ejemplos de ellos son: (met)acrilato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, nonilo y laurilo, así como (met)acrilato de fenilo, naftilo y bencilo.

5 La unidad estructural B3 se deriva de ésteres vinílicos de la fórmula general (b3).



10 Ejemplos de ellos son: acetato de vinilo, acetato de isopropenilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, así como, de manera particularmente preferida, ésteres vinílicos de un ácido versático, siendo R^7 alquilo $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ ramificado, preferiblemente un alquilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ramificado, teniendo en particular el significado $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}^{70})(\text{R}^{71})$ y R^{70} y R^{71} significan grupos alquilo con 6 ó 7 átomos de C en total.

La unidad estructural B4 se deriva de las olefinas de la fórmula general (b4).



15 Ejemplos de ellos son: etileno, propileno, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, alcohol vinílico, acrilonitrilo, estireno, metilestireno y viniltolueno.

20 Los copolímeros pueden estar constituidos de forma estadística, alternante, a modo de gradiente o a modo de bloques. Preferiblemente, los copolímeros están constituidos de forma estadística. En la forma preferida del copolímero, el peso molecular medio M_w se encuentra en el intervalo de 1.000 a 50.000 g/mol, en la forma particularmente preferida, en el intervalo de 3.000 a 20.000 g/mol.

Ejemplos de tensioactivos habituales que pueden estar contenidos como componentes (C) en los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención son:

25 sulfatos de alquilo tales como, p. ej., sulfato de laurilo, sulfato de estearilo o sulfato de octadecilo, alquilsulfonatos primarios tales como, p. ej., dodecilsulfonato, y alquilsulfonatos secundarios, en particular la sal sódica del alcano $\text{C}_{13}\text{-C}_{17}$ -sulfonato, alquilfosfatos, alquilbencenosulfonatos tales como, por ejemplo, el ácido dodecylbencenosulfónico, asimismo sales de estos compuestos. Además, se adecuan lecitina de soja, así como productos de condensación a base de ácidos grasos 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 con grupos extremos iónicos, por ejemplo en forma de semiésteres del ácido sulfosuccínico, o también como 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 por reacción de poliepóxidos con aminas o bisfenol-A o bien derivados de bisfenol A con aminas, así como derivados de urea.

35

Objeto de la presente invención es, además, un procedimiento para la producción de los preparados de pigmentos sólidos precedentemente descritos, caracterizado por que 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 de un

disolvente orgánico, con al menos un aditivo de dispersión (B) soluble en agua y, eventualmente, dichos coadyuvantes habituales y, a continuación, se aísla en forma sólida.

5 Una mezcla particularmente ventajosa puede alcanzarse mediante el empleo de un grupo de molienda o de dispersión. Para ello pueden utilizarse mecanismos agitadores, disolvedores (agitadores de dientes de sierra), molinos de rotor-estator, molinos de bolas, molinos de bolas con mecanismo agitador tales como molinos de arena y molinos de perlas, mezcladores rápidos, sistemas de aparatos de amasado, molinos de cilindros o molinos de perlas de alto rendimiento. La dispersión fina o bien molienda de los pigmentos tiene lugar en tal caso hasta la distribución del tamaño de partículas deseado 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. En función del tipo de pigmento, la suspensión de pigmentos, así obtenida, puede someterse a un acabado. El acabado se lleva a cabo, convenientemente, en el disolvente orgánico presente, agua o mezcla de agua y disolvente, a una temperatura de 50 a 250°C, particularmente de 70 a 200°C, en especial de 100 a 190°C y, convenientemente, durante un tiempo de 5 minutos hasta 24 horas, particularmente de 5 minutos hasta 18 horas, en especial de 5 minutos hasta 6 horas. Preferiblemente, el acabado se lleva a cabo bajo presión a la temperatura de ebullición, también a temperaturas por encima del punto de ebullición del sistema disolvente. En el caso de que se prefiera una dispersión acuosa de pigmentos, el disolvente eventualmente empleado puede separarse con ayuda de una destilación con vapor de agua.

20 Los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención se aíslan en forma sólida, por ejemplo mediante filtración, decantación, centrifugación, secado por pulverización, secado en lecho turbulento, secado en cinta, 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 precipite en forma de grano grueso, se somete convenientemente todavía a una molienda, p. ej. molienda en seco.

Objeto de la presente invención es también el uso de los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención para la pigmentación y tinción 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 barnices brillantes, con contenido en agua y/o disolvente, en particular pinturas con contenido en disolvente a base de barnices de resinas alquídicas. 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 coloración en masa del papel tal como para la coloración de laminados. Otras aplicaciones son la producción de tintas de imprenta, en este caso por ejemplo pinturas para la estampación textil, flexografía, impresión decorativa o huecograbado, pinturas para papeles pintados, barnices diluibles con agua, sistemas protectores de la madera, tinciones en hilatura de viscosa, barnices, tripas para embutidos, semillas, fertilizantes, vidrio, en particular botellas de vidrio, así como para la tinción en masa de tejas para techados, como colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos, para la coloración de enlucidos, hormigón, nogalinas, minas de lápices de colores, rotuladores, ceras, parafinas, tintas chinas, pastas para bolígrafos, tizas, detergentes y productos de limpieza, agentes para el cuidado del calzado, productos de látex, materiales abrasivos así como para la tinción de materiales sintéticos o bien materiales de elevado peso molecular de todo tipo.

35 40 45 50 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, ésteres del ácido poliacrílico, poliamidas, poliuretanos o poliésteres, caucho vulcanizado, 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 para impresoras de chorro de tinta tales como, p. ej., sobre una base acuosa o no acuosa ("basada en disolvente"), tintas de micro-emulsión, tintas curables por UV, así como en aquellas tintas que funcionan según el proceso de fusión en caliente, para el empleo en todas las impresoras de chorro tinta convencionales, en particular para aquellas que se basan en el procedimiento de chorro de burbujas o piezoeléctrico. Con estas tintas se puede imprimir papel, así como materiales fibrosos naturales o sintéticos, láminas y materiales sintéticos.

Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la impresión de los más diversos tipos de materiales de sustrato revestidos o no revestidos, así, p. ej., para la impresión de cartulina, cartón, madera y materiales de madera, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales cerámicos,

vidrios, fibras de vidrio y cerámicas, materiales inorgánicos, hormigón, cuero, productos alimenticios, cosméticos, piel y cabello. El material del sustrato puede estar extendido en tal caso de forma bidimensional en un plano, o en el espacio, es decir, estar configurado de manera tridimensional y puede estar impreso o revestido por completo o sólo en parte.

5 Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención son también adecuados como colorantes para filtros de color ("Colour Filter"), para "Flat Panel Display" (displays de pantalla plana), así como para los aditivos tales como la creación de color sustractiva, además para "Photo-Resists" (materiales fotoprotectores) así como colorantes para tintas electrónicas ("Electronic Inks" o bien "e-inks") o papel electrónico ("Electronic Paper" o bien "e-paper").

10 Objeto de la invención es también un procedimiento para la tinción de un material orgánico de elevado peso molecular que comprende una dispersión uniforme de una cantidad pigmentada eficaz del preparado de pigmentos de acuerdo con la invención en el material orgánico. Por incorporación con agitación se entiende todo tipo de mezclas con empleo de fuerzas de cizalla bajas, es decir, p. ej. también sacudidores. Una cantidad a pigmentar 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 pigmentado.

En los siguientes ejemplos, significa:

20 VeoVa[®] 9 (razón social Hexion) = éster vinílico del ácido versático con $R^{70} + R^{71} = 6$ átomos de C;
 VeoVa[®] 10 (razón social Hexion) = éster vinílico del ácido versático con $R^{70} + R^{71} = 7$ átomos de C

Ejemplo 1:

25 540 g de torta de prensado humedecida con agua (al 30% en peso) Hostaperm[®] Scharlach GO (pigmento rojo 169, C. I. N° 59300) se suspendieron en 1.800 g de agua y se mezclaron con 18 g de aditivo de dispersión (copolímero a base de 12,5% en moles de sal sódica del ácido p-estirenosulfónico, 62,5% en moles de (met)acrilato de metilo y 25% en moles de VeoVa 9; Mw, aprox. 7.000 g/mol, disueltos en 200 g de agua). El valor del pH se ajustó a 8 hasta 8,5, y la mezcla se agitó durante 1 hora a 80°C. A continuación, el pigmento revestido en superficie se separó por filtración y se lavó con agua hasta una conductividad (filtrado) < 0,5 mS/cm. El pigmento revestido se
 30 secó a 80°C en la estufa de secado por aire circulante y a continuación se pulverizó. Se obtuvieron 171 g de preparado de pigmentos sólido con 94 µmol de grupos sulfonato/g de preparado de pigmentos.

Ejemplo 2

35 540 g de torta de prensado humedecida con agua (al 30% en peso) Hostaperm[®] Scharlach GO (C. I. N° 59300) se suspendieron en 1.800 g de agua y se mezclaron con 9 g de aditivo de dispersión (copolímero a base de 12,5% en moles de sal sódica del ácido vinilsulfónico, 50% en moles de acetato de vinilo y 37,5% en moles de VeoVa[®] 10, Mw = 8.000 g/mol, disueltos en 100 g de agua). El valor del pH se ajustó a 8 hasta 8,5, y la mezcla se agitó durante 1 hora a 80°C. A continuación, el pigmento revestido en superficie se separó por filtración y se lavó con
 40 agua hasta una conductividad (filtrado) < 0,5 mS/cm. El pigmento revestido se secó a 80°C en la estufa de secado por aire circulante y a continuación se pulverizó. Se obtuvieron 162 g de preparado de pigmentos sólido con 47 µmol de grupos sulfonato/g de preparado de pigmentos.

Ejemplo 3:

45 543 g de torta de prensado humedecida con agua (al 29,5% en peso) de pigmento rojo 122 (C. I. N° 73915) se suspendieron en 900 g de agua y se mezclaron con 18 g de aditivo de dispersión (copolímero a base de 11,1% en moles de sal sódica del ácido vinilsulfónico, 44,5% en moles de acetato de vinilo, 33,3% en moles de VeoVa[®] 10, Mw = 7.500 g/mol) y 7,5 g de etoxilato de alquilo C₁₂/C₁₆ con 10 unidades de OE (óxido de etileno) disueltos en 200
 50 g de agua. El valor del pH se ajustó a 8 hasta 8,5, y a ello se añadieron 800 g de isobutanol. La mezcla se sometió a un acabado a presión durante 3 horas a 125 °C. A continuación, el isobutanol se separó por destilación mediante destilación con vapor de agua, el pigmento revestido se separó por destilación y se lavó con agua hasta una conductividad (filtrado) < 0,5 mS/cm. El pigmento revestido se secó a 80°C en la estufa de secado por aire circulante y a continuación se pulverizó. Se obtuvieron 173 g de preparado de pigmentos sólido con 87 µmol de
 55 grupos sulfonato/g de preparado de pigmentos.

Para evaluar la fácil capacidad de dispersión en sistemas de pintura de diferente polaridad, los preparados de pigmentos de los Ejemplos 1 a 3 se sometieron a ensayo mediante dispersión en un disolventor en un barniz al fuego de resina alquídica de aceites de longitud larga, secado al aire y con contenido de bencina a la laca (barniz

LA) y en una pintura de dispersión acuosa para pinturas de exteriores (pintura de dispersión acuosa).

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

5 En un disolventador provisto de un disco dentado de 4 cm se dispersaron 15,0 g de los preparados de pigmentos fácilmente dispersables de los Ejemplos 1 y 2 (o bien 9,6 g en el caso del Ejemplo 3) en 45,0 g (o bien 50,4 g en el caso del Ejemplo 3) del barniz al fuego de resina alquídica de aceites de longitud larga (al 40%) durante 30 min a 40°C y 10.000 rpm. 10 g de este barniz al fuego pigmentado se mezclaron, bajo lenta agitación, con una varilla de vidrio a la temperatura ambiente con 10 g de una mezcla de barnices (al 54%) y 30 g (o bien 20 g en el caso del
10 Ejemplo 3) de una mezcla de barnices transparente.

Para crear la luminosidad se homogeneizaron 8,1 g (o bien 6,7 g en el caso del Ejemplo 3) del barniz de tonalidad completa anterior con 30 g de barniz blanco de resina alquídica de aceites de longitud larga (27% de TiO₂, 1,5% de Octa-Soligen® 173) mediante simple incorporación con agitación manual. Las pinturas, así producidas, se
15 extendieron sobre tarjetas de ensayo con un bastidor aplicador de película de 200 µm y se secaron primeramente durante 15 min a la temperatura ambiente y, a continuación, durante 60 min a 60°C en la estufa de secado.

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

20 En un disolventador provisto de un disco dentado de 4 cm se dispersaron 36,0 g del preparado de pigmentos fácilmente dispersable de los Ejemplos 1 a 3 en 44,0 g de una mezcla al fuego durante 30 min a 20°C y 8.000 rpm (género de molienda al 45%). Para la creación de la luminosidad, 1,16 g del género de molienda se homogeneizaron con 50,84 g de dispersión blanca acuosa (20% de TiO₂) mediante simple incorporación con agitación manual (1% de luminosidad). Las pinturas, así creadas, se extendieron sobre tarjetas de ensayo con un
25 bastidor aplicador de película de 200 µm y se secaron durante 60 min a la temperatura ambiente.

Como ejemplos de referencia se incorporaron por dispersión los pigmentos Hostaperm® Scharlach GO (P.R. 168) y Hostaperm® 1 Rosa E (P.R. 122) de Clariant, en los sistema de barniz arriba mencionados con el disolventador y se compararon con los preparados de pigmentos de los Ejemplos 1 a 3. Los preparados de pigmentos de acuerdo con
30 la invención descritos en los Ejemplos muestran efectos ventajosos en la dispersión en el disolventador en sistema de barniz con contenido en disolvente hidrófobo y en la pintura de dispersión acuosa en comparación con los pigmentos habituales y no tratados.

Aditivo de dispersión	Barniz LA		Pintura de dispersión acuosa	
	Intensidad de color	DC	Intensidad de color	dC
Ejemplo 1	133 %	0,87	136 %	1,12
Ejemplo 2	130 %	0,80	140 %	0,85
Ejemplo 3	120 %	2,00	105 %	0,10

35 dC > 0 significa una impresión de pintura más pura.

Producción de un preparado de pigmentos

40 El pigmento, ya sea en forma de polvo, granulado o como torta de prensado, se amasó en agua desionizada junto con el agente dispersante y los otros aditivos y luego se homogeneizó y pre-dispersó con un disolventador (p. ej. de la razón social VMA-Getzmann GmbH, tipo AE3-M1) o en otro sistema de aparatos adecuado. La dispersión fina subsiguiente tuvo lugar con ayuda de un molino de perlas (p. ej. con AE3-M1 de VMA-Getzmann) o bien de otro grupo de dispersión adecuado, teniendo lugar la molienda con perlas de silicuarcita o perlas de óxidos mixtos de zirconio del tamaño d = 1 mm bajo enfriamiento hasta la intensidad de color y coloración deseadas. A
45 continuación, se separaron los cuerpos de molienda de la dispersión, el preparado de pigmentos se aisló y se ajustó con agua desionizada hasta una concentración de aprox. 20% y se secó con ayuda de un secador por pulverización de la razón social Büchi (Büchi 190). Se obtuvo un polvo seco.

Evaluación de un preparado de pigmentos

50 La determinación de la intensidad de color y de la tonalidad tuvo lugar según la norma DIN 55986. Se examinaron la dispersión acuosa de pigmentos y el polvo seco (intensidad de color y las compatibilidades con el medio a colorear) en una pintura de dispersión basada en agua habitual para pinturas de interiores y en un barniz habitual con contenido en disolvente. Para el "Rub-Out-Test" (ensayo de frotamiento), la pintura se aplicó sobre una tarjeta

de barniz después de la mezcladura con la dispersión de pigmentos. A continuación, se continuó frotando con el dedo sobre la parte inferior de la tarjeta de barniz. Se presentaba incompatibilidad si la superficie frotada estaba entonces más intensamente coloreada que la superficie limitante y no tratada posteriormente (el ensayo de frotamiento se describe en el documento DE 2 638 946).

5 La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (Roto Visco 1) de la razón social Haake a 20°C (cono de titanio: 60 mm, 1°), examinándose la dependencia de la viscosidad de la velocidad de cizalla en un intervalo entre 0 y 200 s⁻¹. Las viscosidades se midieron a una velocidad de cizalla de 60 s⁻¹.

10 Para una evaluación de la estabilidad al almacenamiento de las dispersiones, la viscosidad se midió directamente después de la producción del preparado, así como después de almacenamiento durante cuatro semanas a 50°C.

15 El preparado de pigmentos descrito en el Ejemplo siguiente se produjo según el procedimiento previamente descrito, utilizándose los siguientes componentes en las cantidades indicadas de manera que resultan 100 partes del preparado de pigmentos. En el siguiente ejemplo, partes significan partes en peso:

20	35 partes de	C.I. pigmento amarillo 74
	5 partes de	agente dispersante del Ejemplo 2
	10 partes de	producto de etoxilación de alcohol laurílico con 7 moles de OE
	50 partes de	de agua

Después del secado, el preparado de pigmentos tiene la siguiente composición, en este caso se pasa por alto un contenido en agua residual de aprox. 1%:

25	70 partes de	C.I. pigmento amarillo 74
	10 partes de	agente dispersante del Ejemplo 2
	20 partes de	producto de etoxilación de alcohol laurílico con 7 moles de OE
	con 94 µmol de grupos sulfonato/g de preparado de pigmentos.	

30 El preparado de pigmentos tiene en la dispersión en blanco y en el barniz una elevada intensidad de color y es estable. El ensayo de frotamiento no muestra diferencias en la intensidad de color en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar espontáneamente con agitación en la dispersión blanca basada en agua y en el barniz con contenido en disolvente. Se agita manualmente durante 3 minutos. En los dos sistemas de pintura se obtiene una elevada intensidad de color así como una aplicación exenta de motas y estable frente a la floculación. El ensayo de frotamiento no muestra diferencias en la intensidad de color en comparación con la superficie tratada.

35

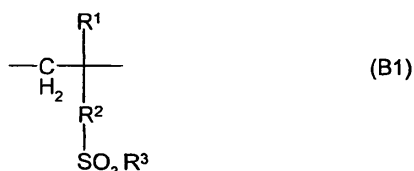
REIVINDICACIONES

1.- Preparados de pigmentos sólidos, que contienen

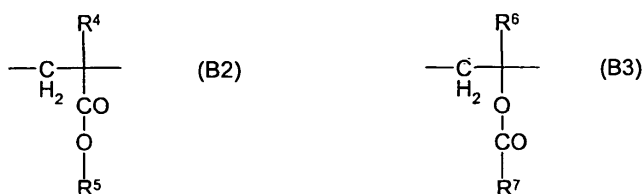
5 (A) 5 a 99% en peso de al menos un pigmento, exceptuado C.I. pigmento azul 15:3,

(B) 1 a 95% en peso de al menos un aditivo de dispersión soluble en agua a base de copolímeros consistentes en las siguientes unidades estructurales:

(i) 1,0 a 50% en moles de la unidad estructural B1



10 (ii) 50 a 99,0% en moles de las unidades estructurales B2 y B3 en conjunto, en donde de las mismas pueden estar contenidos 0 a 100% en moles de la unidad estructural B2 y 0 a 100% en moles de la unidad estructural B3



(iii) 0 a 49% en moles de la unidad estructural B4

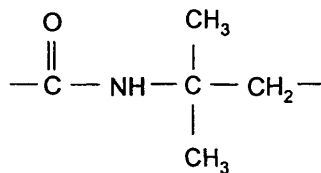


en donde

R¹, R⁴, R⁶ y R⁸, independientemente uno de otro, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R² es un enlace covalente, alquilen C₁-C₄, alquilen C₁-C₄-arileno C₆-C₁₂, arileno C₆-C₃₀ o el radical

20



R³ es hidrógeno, Na⁺, K⁺ o N(R¹)₄⁺,

R⁵ y R⁷, independientemente uno de otro, significan alquilo C₁-C₄₀, cicloalquilo C₅-C₃₀, alquilen C₁-C₄-arilo C₆-C₁₂ o arilo C₆-C₃₀, y

25 R⁹ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄₀, cicloalquilo C₅-C₃₀, arilo C₆-C₃₀, alquilen C₁-C₄-arilo C₆-C₁₂, -F, -Cl, -Br, -OH o -CN,

y en donde arilo puede estar sustituido con grupos alquilo C₁-C₄;

(C) 0 a 30% en peso de un coadyuvante del grupo de los materiales de carga, agentes ignifugantes, agentes conservantes, agentes fotoprotectores, dispersadores pigmentarios y no pigmentarios, tensioactivos, agentes antioxidantes, antiespumantes, resinas y antiestáticos, en cada caso referido al peso total del preparado de pigmentos; y en donde el contenido en grupos sulfonato de (B1) es mayor que 1 μmol y menor que 100 μmol por gramo de preparado de pigmentos sólido.

35 2.- Preparado de pigmentos según la reivindicación 1, caracterizado por un contenido en pigmento (A) de 40 a 99% en peso, referido al peso total del preparado de pigmentos.

- 3.- Preparado de pigmentos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por un contenido en aditivo de dispersión (B) de 1 a 60% en peso, referido al peso total del preparado de pigmentos.
- 5 4.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la unidad estructural (B1) supone 5 a 30% en moles.
- 5.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la suma de las unidades estructuras (B2) + (B3) supone 60 a 95% en moles.
- 10 6.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la unidad estructural (B4) supone 1 a 20% en moles.
- 7.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el contenido en grupos sulfonato de (B1) es de 3 a 98 $\mu\text{mol/g}$.
- 15 8.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el pigmento orgánico es de la clase de los pigmentos monoazo, disazo, azo con barniz, de β -naftol, naftol AS, bencimidazolona, de condensación disazo, pigmentos de complejos azo-metálicos, de ftalocianina, excluido el C.I. pigmento azul 15:3, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrolopirrol, o de los negros de carbono de carácter ácido a alcalino del grupo de los negros de carbono de horno y negros de carbono de gas.
- 20 9.- Preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene la unidad estructural (B3), teniendo B3 el significado de éster vinílico de un ácido versático.
- 25 10.- Procedimiento para la producción de un preparado de pigmentos sólido según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que 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 de un disolvente orgánico, con al menos un aditivo de dispersión (B) soluble en agua y, a continuación, se aísla en forma sólida.
- 30 11.- Procedimiento para la producción de un preparado de pigmentos sólido según la reivindicación 10, caracterizado por que el preparado de pigmentos se aísla en forma sólida mediante filtración, secado y subsiguiente molienda.
- 35 12.- Procedimiento para la producción de un preparado de pigmentos sólido según la reivindicación 10, caracterizado por que el preparado de pigmentos se aísla en forma sólida mediante secado por pulverización.
- 13.- Uso de un preparado de pigmentos sólido según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 para la pigmentación y tinción de materiales naturales y sintéticos.
- 40 14.- Uso según la reivindicación 13, para la pigmentación de pinturas acuosas, pinturas de dispersión y barnices brillantes, barnices diluibles en agua, pinturas para papeles pintados y tintas de imprenta.
- 45 15.- Uso según la reivindicación 13, para la pigmentación de pinturas con contenido en disolvente, pinturas de dispersión y barnices brillantes, pinturas para papeles pintados y tintas de imprenta.