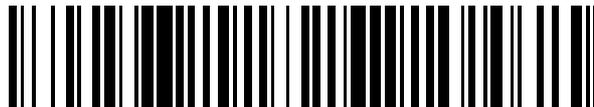


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 008**

51 Int. Cl.:

C09B 67/20 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2009 E 09781130 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2324081**

54 Título: **Pasta de pigmento universal acuosa**

30 Prioridad:

29.07.2008 EP 08161328

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

21.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**REISACHER, HANS ULRICH y
MAUTHE, UWE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 439 008 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

Pasta de pigmento universal acuosa

La presente invención se refiere a una composición de pigmento pastosa acuosa, a su preparación así como a su uso.

5 Las preparaciones de pigmento se usan con frecuencia para pigmentar sistemas líquidos, tales como pinturas, lacas, pinturas de dispersión y tintas de impresión.

10 A este respecto es ventajoso que la composición de pigmento acuosa pueda utilizarse de la manera más universal posible con respecto al sistema líquido. Esto requiere en particular una capacidad de suspensión en pinturas con disolventes acuosos así como orgánicos, que representan la base de sistemas líquidos. En el caso de los disolventes orgánicos ha de diferenciarse además si éstos son de naturaleza esencialmente aromática o alifática.

A este respecto es importante en particular que las composiciones de pigmento presenten un porcentaje lo más bajo posible en sustancias orgánicas volátiles para poder preparar pinturas acuosas con contenidos en VOC muy bajos.

El documento EP.A1.0.717.085 describe preparaciones de pigmento para agentes de recubrimiento acuosos que contienen monoéster de ácido fosfórico.

15 Composiciones de colorante universales se describen por ejemplo en el documento WO-A 2006/102 011.

Preparaciones universales a base de alquilpoliglicósidos se dan a conocer en el documento US-A 5 340 394.

Preparaciones de pigmento universales que contienen poli(óxidos de alquileo) así como resinas de cetona-aldehído no hidrogenadas se describen en el documento DE-A 10 2006 026759.

20 Una composición de pigmento así como una resina, que es soluble tanto en agua como en disolventes orgánicos, se describe en el documento WO-A 03/057783.

Dispersiones de pigmento que pueden utilizarse universalmente adicionales se describen en los documentos US-A 5.934.513, US-B 6.287.377 así como el documento US-B 6.488.760.

25 A pesar de las composiciones universales conocidas en el estado de la técnica existe ahora como antes una necesidad de composiciones alternativas que sean adecuada en particular por su fluidez y bombeabilidad, colorística así como viscosidad en particular tras la introducción en sistemas líquidos tales como pinturas o barnices para la madera y en particular para sistemas líquidos acuosos y orgánicos, como aromáticos y alifáticos.

Un objetivo de la presente solicitud se basa por lo tanto en proporcionar tales composiciones.

El objetivo se resuelve mediante una composición de pigmento acuosa que contiene en cada caso con respecto al peso total de la composición

30 (A) del 10 % en peso al 70 % en peso de un componente colorante que contiene por lo menos un pigmento de color y dado el caso por lo menos una carga;

(B) del 0,1 % en peso al 30 % en peso de un componente de aditivo tensioactivo a base de por lo menos un éster de ácido fosfórico o éster de ácido fosfónico, que pueden ser tanto aniónicos como no iónicos;

35 (C) del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un componente de aditivo tensioactivo no iónico a base de por lo menos un acetileno o alcoxilato de acetileno que contiene grupos hidroxilo;

(D) del 0 % en peso al 20 % en peso de un componente de aditivo que contiene aditivos distintos de (B) y (C);

(E) del 1 % en peso al 89,8 % en peso de un componente de disolvente que contiene por lo menos agua, encontrándose la composición como pasta.

40 Se ha mostrado que las composiciones de pigmento acuosas en la presente invención representan en particular mediante los componentes (B) y (C) composiciones de pigmento adecuadas de manera universal, que pueden incorporarse en particular en sistemas acuosos y no acuosos.

45 El componente (A) de la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención contiene por lo menos un pigmento. Además, el componente (A) puede contener también por lo menos una carga. Las cargas se utilizan con frecuencia en composiciones con bajos contenidos en pigmento para ajustar viscosidades y estabildades en almacenamiento. Pueden estar contenidos naturalmente varios pigmentos y/o varias cargas distintas en el componente (A).

Preferentemente el componente A contiene del 5 % en peso al 100 % en peso con respecto al componente A de por lo menos un pigmento (A1) y del 0 % en peso al 95 % en peso con respecto al componente A de por lo menos una

ES 2 439 008 T3

carga que no presente ningún color propio (A2).

Preferentemente el porcentaje (A1) con respecto al componente (A) asciende a del 10 % en peso al 100 % en peso.

El porcentaje del componente (A) con respecto al peso total de la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención asciende a del 10 % en peso al 70 % en peso. Preferentemente este porcentaje asciende a del 10 % en peso al 60 % en peso.

Como pigmento(s) pueden estar contenidos pigmentos inorgánicos u orgánicos. Naturalmente, el componente colorante puede contener también mezclas de distintos pigmentos inorgánicos o distintos pigmentos orgánicos o mezclas de pigmentos inorgánicos y orgánicos.

Los pigmentos se encuentran normalmente en forma finamente dividida. Los pigmentos tienen por consiguiente habitualmente tamaños de partícula medios de 0,01 a 5 µm.

Como pigmentos inorgánicos pueden utilizarse pigmentos de color, pigmentos negros y pigmentos blancos (pigmentos colorantes) así como pigmentos de brillo. Pigmentos orgánicos típicos son pigmentos de color y pigmentos negros.

Pigmentos orgánicos adecuados son por ejemplo:

15	- Pigmentos monoazoicos:	C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64 y 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 y 251;
20		C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 y 191; C.I. Pigment Violet 32;
25	- Pigmentos diazoicos:	C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 y 72; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176, 180 y 188;
	- Pigmentos de condensación diazoicos:	C.I. Pigment Yellow 93, 95 y 128; C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221, 242 y 262; C.I. Pigment Brown 23 y 41;
30	- Pigmentos de antantrona:	C.I. Pigment Red 168;
	- Pigmentos de antroquinona:	C.I. Pigment Yellow 147, 177 y 199; C.I. Pigment Violet 31;
	- Pigmentos de antrapirimidina:	C.I. Pigment Yellow 108;
35	- Pigmentos de quinacridona:	C.I. Pigment Orange 48 y 49; C.I. Pigment Red 122, 202, 206 y 209; C.I. Pigment Violet 19;
	- Pigmentos de quinoftalona:	C.I. Pigment Yellow 138;
	- Pigmentos de dicetopirrolópirrol:	C.I. Pigment Orange 71, 73 y 81; C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 y 272;
40	- Pigmentos de dioxazina:	C.I. Pigment Violet 23 y 37; C.I. Pigment Blue 80;
	- Pigmentos de flavantrona:	C.I. Pigment Yellow 24;
	- Pigmentos de indantrona:	C.I. Pigment Blue 60 y 64;
45	- Pigmentos de isoindolina:	C.I. Pigment Orange 61 y 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 y 185;
	- Pigmentos de isoindolinona:	C.I. Pigment Yellow 109, 110 y 173;
	- Pigmentos de isoviolantrona:	C.I. Pigment Violet 31;
50	- Pigmentos de complejo de metal:	C.I. Pigment Red 257; C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153 y 177; C.I. Pigment Green 8;
	- Pigmentos de perinona:	C.I. Pigment Orange 43; C.I. Pigment Red 194;
	- Pigmentos de perileno:	C.I. Pigment Black 31 y 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 y 224; C.I. Pigment Violet 29;
55	- Pigmentos de ftalocianina:	C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; C.I. Pigment Green 7 y 36;
60	- Pigmentos de pirantrona:	C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216;

ES 2 439 008 T3

- Pigmentos de pirazoloquinazolona: C.I. Pigment Orange 67;
- Pigmentos de tioíndigo: C.I. Pigment Red 251;
- 5 | - Pigmentos de triarilcarbonio: C.I. Pigment Red 88 y 181;
- | C.I. Pigment Violet 38;
- | C.I. Pigment Blue 1, 61 y 62;
- | C.I. Pigment Green 1;
- | C.I. Pigment Red 81, 81:1 y 169;
- | C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 y 27;
- 10 | - C.I. Pigment Black 1 (negro de anilina);
- | - C.I. Pigment Yellow 101 (amarillo de aldazina);
- | - C.I. Pigment Brown 22.

Ejemplos de pigmentos inorgánicos adecuados son:

- Pigmentos blancos: dióxido de titanio (C.I. Pigment White 6), blanco de zinc, óxido de zinc colorante; sulfuro de zinc, litopón;
- 15 | - Pigmentos negros: negro de óxido de hierro (C.I. Pigment Black 11), negro de hierro-manganeso, negro espinela (C.I. Pigment Black 27); negro de humo (C.I. Pigment Black 7);
- Pigmentos coloreados: óxido de cromo, verde de óxido de cromo hidratado; verde de cromo (C.I. Pigment Green 48); verde de cobalto (C.I. Pigment Green 50); verde ultramarino; azul cobalto (C.I. Pigment Blue 28 y 36; C.I. Pigment Blue 72); azul ultramarino; azul de manganeso;
- 20 | violeta ultramarino; violeta de cobalto y de manganeso;
- | rojo de óxido de hierro (C.I. Pigment Red 101); sulfoseleniuro de cadmio (C.I. Pigment Red 108); sulfuro de cerio (C.I. Pigment Red 265); rojo de molibdato (C.I. Pigment Red 104); rojo ultramarino;
- 25 | marrón de óxido de hierro (C.I. Pigment Brown 6 y 7), marrón mixto, fases de espinela y corindón (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 y 40), amarillo de cromo-titanio (C.I. Pigment Brown 24), naranja de cromo;
- | sulfuro de cerio (C.I. Pigment Orange 75);
- 30 | amarillo de óxido de hierro (C.I. Pigment Yellow 42); amarillo de níquel-titanio (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 y 189);
- | amarillo de cromo-titanio; fases de espinela (C.I. Pigment Yellow 119); sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio-zinc (C.I. Pigment Yellow 37 y 35); amarillo de cromo (C.I. Pigment Yellow 34); vanadato de bismuto (C.I. Pigment Yellow 184).

35 | En el caso de los pigmentos de brillo se trata de pigmentos en forma de plaquitas estructurados en una fase o en varias fases, cuya gama de colores está caracterizada por la interacción de fenómenos de interferencia, de reflexión y de absorción. Como ejemplos se mencionan placas de aluminio y placas de aluminio, de óxido de hierro y de mica recubiertas en particular con óxidos de metal.

Además, el componente colorante puede contener por lo menos una carga (A2).

Preferentemente en el caso del por lo menos una carga se trata de una carga incolora o blanca.

40 | Estas cargas incoloras o blancas presentan por regla general un índice de refracción $\leq 1,7$. Por ejemplo, el índice de refracción de creta asciende a 1,55, de barita asciende a 1,64, de caolín asciende a 1,56, de talco asciende a 1,57, de mica asciende a 1,58 y de silicatos asciende a 1,55.

Las cargas son habitualmente insolubles en el medio de aplicación y proceden en particular de las siguientes clases químicas, citándose a modo de ejemplo tanto productos de origen natural como productos de origen sintético:

- 45 | - Óxidos e hidróxidos:
 - naturales: óxido de aluminio y óxido de magnesio;
 - sintéticos: hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio;
- Dióxido de silicio y silicatos:
 - 50 | naturales: cuarzo, cristobalita, diatomita, talco, caolín, tierra silícea, mica, wolastonita y feldspato;
 - | sintéticos: ácido silícico pirógeno, ácido silícico precipitado, silicatos de aluminio y silicatos de aluminio calcinados;
- Carbonatos:
 - naturales: carbonatos de calcio y de magnesio, tales como calcita, creta, dolomita y magnesita;
 - sintéticos: carbonato de calcio precipitado;

- Sulfatos:

naturales: sulfatos de bario y de calcio, tales como barita y yeso;
 sintéticos: sulfato de bario precipitado.

5 Las cargas pueden presentar las más diversas formas de partícula. Por ejemplo puede tratarse de esferas, dados, plaquitas o fibras. Los cargas de base natural tienen habitualmente tamaños de partícula en el intervalo de aproximadamente 1 a 300 µm. De este modo, los productos comerciales a base de creta natural presentan por ejemplo un valor de d_{50} de por regla general de 1 a 160 µm. Tamaños de partícula por debajo de 1 µm se encuentran por regla general sólo en el caso de cargas preparadas de manera sintética en particular mediante procedimientos de precipitación.

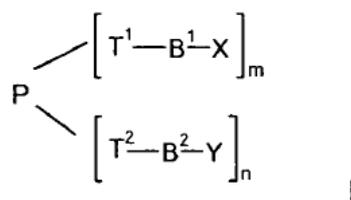
10 Son cargas preferidas carbonatos y sulfatos, prefiriéndose especialmente creta natural y sintética así como sulfato de bario. Estos productos pueden obtenerse en el mercado por ejemplo con los nombres Omycarb® y Omyalite® (empresa Omya) y Blanc fixe (empresa Sachtleben). Son cargas preferidas adicionales son silicatos naturales tales como caolín, talco con el nombre Finntalc® (empresa Mondo Minerals Oy).

15 Preferentemente el componente (A) contiene por lo menos un pigmento inorgánico, por ejemplo pigmento de óxido de hierro transparente o negro de humo.

Los derivados de pigmento mencionados a continuación son adecuados especialmente como sinergistas de pigmentos, que pueden formar con uno o varios pigmentos, en particular pigmentos orgánicos, el sistema de pigmento (A1).

20 En una forma de realización preferida el componente (A) contiene además de por lo menos un pigmento además por lo menos un sinergista de pigmento. Su porcentaje en peso total de la composición de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,01 % en peso al 2 % en peso, más preferentemente del 0,1 % en peso al 1 % en peso.

En este sentido se trata de derivados de pigmento de fórmula I



25 en la que las variables tienen los siguientes significados:

- | | |
|--|---|
| P | el resto del cuerpo de base de un pigmento orgánico; |
| T1, T2 | independientemente entre sí un enlace químico, -CONR ¹ - o -SO ₂ NR ¹ -; |
| B1, B2 | independientemente entre sí un enlace químico, alquileo C ₁ -C ₈ o fenileno; |
| X, Y | independientemente entre sí grupos iguales o distintos -SO ₃ - Ka ⁺ o -COO- Ka ⁺ ; |
| 30 m, n | un número racional de 0 a 3, siendo 1 ≤ m+n ≤ 4; |
| Ka ⁺ | H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , N ⁺ R ² R ³ R ⁴ R ⁵ o una mezcla de estos cationes; |
| R ¹ | hidrógeno ; alquilo C ₁ -C ₄ ; fenilo o naftilo, que puede estar sustituido en cada caso con alquilo C ₁ -C ₁₈ ; |
| 35 R ² , R ³ , R ⁴ , R ⁵ | independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C ₁ -C ₃₀ ; alqueno C ₃ -C ₃₀ ; cicloalquilo C ₅ -C ₆ , que puede estar sustituido con alquilo C ₁ -C ₂₄ ; fenilo o naftilo, que puede estar sustituido en cada caso con alquilo C ₁ -C ₂₄ o alqueno C ₂ -C ₂₄ ; un resto de fórmula -[CHR ⁶ -CHR ⁷ -O] _x -R ⁸ , en la que las unidades de repetición -[CHR ⁶ -CHR ⁷ -O] para x > 1 pueden variar; |
| R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ | independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C ₁ -C ₆ ; |
| X | un número entero ≥ 1. |

40 Los derivados de pigmento I se basan en el cuerpo de base P de un pigmento orgánico que está funcionalizado con grupos ácido sulfónico y/o ácido carboxílico, que o bien están unidos directamente o bien a través de miembros de puente al cuerpo de base. Por el término cuerpo de base se entenderá a este respecto los pigmentos en sí así como sus precursores. Precursores de pigmento se tienen en cuenta en particular en el caso de pigmentos policíclicos.

Presentan la estructura de anillo del pigmento, el patrón de sustitución del pigmento no se encuentra en cambio por completo y/o faltan funcionalizaciones. Como ejemplo se mencionan imidas de ácido perileno-3,4-dicarboxílico como precursores de los pigmentos de perileno a base de ácidos perileno-3,4,9,10-tetracarboxílicos y sus diimidias.

5 En principio se prefieren especialmente para los derivados de pigmento I los cuerpos de base de pigmentos de la serie de pigmentos de antraquinona, quinacridona, quinoftalona, dicetopirrolpirrol, dioxazina, flavantrona, indantrona, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, perinona, perileno, ftalocianina, pirantrona, pirazoloquinazolona y tioíndigo. Debido a su amplia aplicabilidad se prefieren especialmente a este respecto cuerpos de base de pigmento de la serie de los pigmentos de quinoftalona, perileno y ftalocianina. Entre éstos se prefieren muy especialmente a su vez los cuerpos de base de pigmento de la serie de los pigmentos de quinoftalona y ftalocianina.

10 Los derivados de pigmento a base de quinoftalona I (en particular el derivado de pigmento descrito en detalle a continuación la) son adecuados especialmente para la combinación pigmentos amarillos, naranjas y rojos, los derivados de pigmento a base de ftalocianina I (sobre todo el derivado de pigmento descrito así mismo en detalle a continuación lb) son adecuados en particular para la combinación con pigmentos azules, verdes, violetas y negros.

15 Preferentemente, los derivados de pigmento I contienen los grupos ácido sulfónico y/o ácido carboxílico X o Y directamente unidos al cuerpo de base de pigmento P, es decir T¹ y B¹ así como T² y B² significan, todos ellos, preferentemente un enlace químico.

20 T¹ y T² pueden significar sin embargo también miembros de puente de fórmula -CONR¹- o -SO₂NR¹- (R¹: hidrógeno; alquilo C₁-C₄; naftilo o en particular fenilo, que puede estar sustituido en cada caso por alquilo C₁-C₁₈, preferentemente también está no sustituido). Ejemplos de miembros de puente especialmente adecuados T¹ y T² son -CONH-, SO₂NH-, -CON(CH₃)- y -SO₂N(CH₃)-

Así mismo, B¹ y B² pueden significar restos fenileno o restos alquilenos C₁-C₈ ramificados o no ramificados. A modo de ejemplo se mencionan: metileno, 1,1- y 1,2-etileno, 1,1-, 1, 2- y 1,3-propileno y 1,4-, 1,3- y 1,2-fenileno.

25 Combinaciones adecuadas de miembros de puente T y B son por ejemplo -CONH-CH₂-, -CON(CH₃)-CH₂-, -CONHC₂H₄-, -CONH-CH(CH₃)-, -SO₂NH-CH₂-, -SO₂N(CH₃)-CH₂-, -SO₂NH-C₂H₄-, -SO₂NH-CH(CH₃)-, -CONH-1,4-C₆H₄- y -SO₂NH-1,4-C₆H₄-.

Los grupos ácido sulfónico y/o ácido carboxílico X o Y pueden encontrarse como ácido libre o como sal (K^{a+}: Li⁺, Na⁺, K⁺ o N⁺R²R³R⁴R⁵).

Las sales de amonio pueden formarse a este respecto por iones amonio no sustituidos, preferentemente, sin embargo por lo menos uno de los restos R², R³, R⁴ y R⁵ es distinto de hidrógeno.

30 Restos alifáticos adecuados R², R³, R⁴ y R⁵ son a este respecto restos alquilo C₁-C₃₀ y alqueniolo C₃-C₃₀, que pueden estar ramificados o no ramificados, y restos cicloalquilo C₅-C₆, que pueden estar sustituidos con alquilo C₁-C₂₄, preferentemente alquilo C₁-C₁₈. Como restos aromáticos son adecuados fenilo y naftilo, que pueden estar sustituidos en cada caso con alquilo C₁-C₂₄ o por alqueniolo C₂-C₂₄, en particular alquilo C₁-C₁₈ o alqueniolo C₂-C₁₈. Además, los restos R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser también restos de polialquilenoxilo de fórmula -[CHR⁶-CHR⁷-O]_xR⁸ (R⁶, R⁷ y R⁸: independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₆; x ≥ 1). Cuando x > 1, puede tratarse de restos homopoliméricos, es decir por ejemplo restos polietileno oxilo puros o restos polipropileno oxilo puros, o de restos copoliméricos que contienen distintas unidades de alquilenoxilo, en particular por bloques o también de manera estadística, por ejemplo restos polietileno oxilo/polipropileno oxilo.

35

40 Preferentemente, los restos R², R³, R⁴ y R⁵ son aromáticos y de manera especialmente preferente son restos alifáticos acíclicos.

45 Sales de amonio muy especialmente adecuadas son sales de mono-alquil C₈-C₃₀- o -alqueniolo amonio, por ejemplo sales de lauril-, estearil-, oleil- y estearin-alquilo amonio, así como sales de amonio cuaternizadas, que contienen en total de 24 a 42 átomos de C, presentando por lo menos uno, preferentemente dos de los restos alquilo y/o alqueniolo por lo menos 8, preferentemente 12, de manera especialmente preferente de 12 a 20 átomos de C, por ejemplo sales de dimetildidodecil-, dimetildioleil- y dimetildiostearilamonio.

50 Preferentemente, los grupos ácido sulfónico y/o ácido carboxílico X o Y en los derivados de pigmento I no se encuentran en forma libre. Cuando no se ha hecho reaccionar ya por adelantado dando la sal, la formación de sal, en particular la formación de la sal de sodio, se realiza por regla general durante la preparación de la composición de pigmento, que en este caso comprende preferentemente una etapa de neutralización. Si no ha tenido lugar ninguna formación de sal o sólo una formación de sal incompleta, entonces los grupos ácido pueden reaccionar en el caso del uso de un aditivo tensioactivo no iónico, que presenta un centro básico, por ejemplo un átomo de nitrógeno, naturalmente también con este aditivo con la formación de sal.

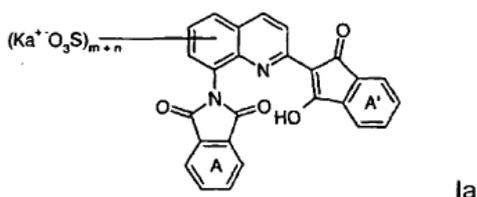
55 Es decir, con frecuencia, existen mezclas de distintas sales. Cuando este es el caso, las sales de sodio y/o de amonio preferidas (en particular las sales de amonio mencionadas de forma explícita anteriormente) constituyen por lo menos un alto porcentaje de estas mezclas.

Los derivados de pigmento I pueden contener de 1 a 4 grupos ácido. En función del cuerpo de base de pigmento P, por ejemplo en el caso de un resto ftalocianina P, los derivados de pigmento I pueden representar mezclas estadísticas de moléculas muy sustituidas de manera diferente, de modo que el valor medio de la suma $m + n$ puede ser un número fraccionario.

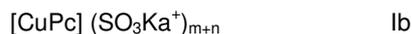
- 5 Preferentemente los derivados de pigmento I contienen exclusivamente grupos ácido sulfónico. A este respecto ha resultado ser especialmente ventajoso un grado de sustitución ($m + n$) de 1 a 3, sobre todo de 1 a 2. Si los grupos ácido sulfónico se encuentran en forma de una sal de amonio (m) y dado el caso sal de sodio o como ácido(s) libre(s), entonces m asciende preferentemente a de 1 a 1,8 y n de 0 a 0,2.

Como ejemplos de derivados de pigmento especialmente adecuados I se mencionan:

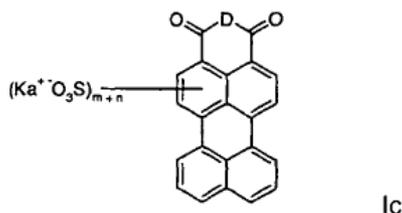
- 10 Ácidos quinoftalonasulfónicos de fórmula Ia



Ácidos ftalocianinasulfónicos de cobre de fórmula Ib



Ácidos perilenosulfónicos de fórmula Ic



- 15 Las variables Ka^+ y $m + n$ tienen a este respecto el significado definido al principio, representando Ka preferentemente Na^+ o $N^+R^2R^3R^4R^5$ (en particular con las combinaciones preferidas expuestas anteriormente de los restos R^2 a R^5). La suma $m + n$ significa en el caso de los compuestos Ia y Ic en particular 1, encontrándose los grupos ácido sulfónico en los compuestos Ia preferentemente en posición 6 y en los compuestos Ic preferentemente en posición 9.
- 20

Los anillos A y A' en la fórmula Ia pueden ser iguales o diferentes y pueden estar sustituidos en cada caso con 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor. Preferentemente ambos anillos portan 4 átomos de cloro.

- 25 La variable D representa $-O-$ o $-NR^9-$, significando R^9 hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o fenilo, que puede estar sustituido con alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 y/o fenilazo. Preferentemente R^9 representa hidrógeno, metilo, 4-etoxifenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilazofenilo.

Derivados de pigmento Ia y Ib muy especialmente preferidos son aquellos con los significados de las variables indicados como preferidos, encontrándose los derivados de pigmento Ia preferentemente como sales de sodio y los derivados de pigmento Ib tanto como sales de sodio como también como sales de amonio.

- 30 Como cuerpos de base de pigmento orgánicos se tienen en cuenta azo, dicetopirrolpirrol, complejos de metal, quinacridona, isoindolina e isoindolinona.

Los derivados de pigmento I se conocen y pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos.

Además de los componentes (A) la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención contiene un componente (B), que representa un componente de aditivo tensioactivo aniónico o no iónico, que se basa por lo menos en un éster de ácido fosfórico o éster de ácido fosfónico.

- 35 El componente puede contener uno o varios de estos ésteres.

El porcentaje con respecto al peso total de la composición del componente (B) asciende a del 0,1 % en peso al 30 % en peso. Preferentemente el porcentaje asciende a del 5 % en peso al 20 % en peso.

En este sentido, se prefiere especialmente, cuando el componente (B) contiene por lo menos un éster de ácido fosfórico.

5 Aditivos tensioactivos aniónicos/no iónicos solubles en agua a base de ésteres de ácido fosfórico o ésteres de ácido fosfónico resultan en particular de los productos de reacción de poliéteres con ácido fosfórico, pentóxido de fósforo o ácido fosfónico. En este sentido los poliéteres se convierten en los monoésteres, diésteres o triésteres de ácido fosfórico correspondientes o ésteres de ácido fosfónico correspondientes. Los ésteres aniónicos se encuentran preferentemente en forma de sales solubles en agua, en particular como sales de metal alcalino, sobre todo sales de sodio y sales de amonio, sin embargo pueden utilizarse también en forma de los ácidos libres.

10 Fosfatos y fosfonatos preferidos se derivan sobre de oxoalcoholes y alcoholes grasos en particular etoxilados, alquilfenoles, aminas grasas, ácidos grasos y ácidos resínicos y aminas, también poliaminas, tales como hexametilendiamina.

Aditivo tensioactivos aniónicos de este tipo se conocen y se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo con los nombres Crodafos® (Croda), Rhodafac® (Rhodia), Maphos® (BASF), Texapon® (Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprophor® (Rhodia) y Lutensit® (BASF), Strodex (Dexter), Hostphat® (Clariant).

15 Además, las lecitinas son de manera especialmente preferente, constituyente de los componentes (B).

De manera especialmente preferente el componente (B) contiene lecitina de soja. Las lecitinas son fosfolípidos que se componen de ácidos grasos, glicerina, ácido fosfórico y colina. En este sentido los ácidos grasos pueden ser saturados o insaturados.

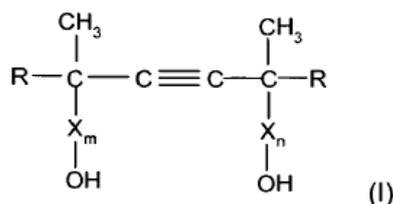
20 Además la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención contiene como componente (C) un componente de aditivo tensioactivo no iónico a base de por lo menos un acetileno o alcoxilato de acetileno que contiene grupos hidroxilo. El componente (C) puede contener uno o varios de estos aditivos tensioactivos.

El porcentaje del componente (C) en la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención con respecto al peso total de la composición asciende a del 0,1 % en peso al 10 % en peso. Preferentemente este porcentaje asciende a del 0,1 % en peso al 5 % en peso.

25 En el caso del acetileno que contiene grupos hidroxilo se trata de un acetileno, preferentemente con 2 a 100 átomos de carbono y por lo menos un triple enlace, que porta además por lo menos un grupo hidroxilo. Además del propio acetileno puede utilizarse también un alcoxilato de acetileno. Este alcoxilato de acetileno se deriva del acetileno que contiene grupos hidroxilo y presenta además una o varias cadenas de alcoxilo, que pueden ser de diferente longitud y pueden contener distintos alcoxilatos tales como etoxilatos, propoxilatos, butoxilatos. Además el alcoxilato de acetileno contiene también un grupo hidroxilo, que representan habitualmente los grupos hidroxilo terminales de las cadenas de alcoxilato. El grupo o los grupos hidroxilo pueden estar unidos sin embargo también además directamente a la cadena de acetileno-hidrocarburo.

30 Preferentemente el componente (C) contiene por lo menos un acetilenodiol o un acetilenalcoxilatodiol.

Tales compuestos de diol son preferentemente los siguientes de fórmula general (I)

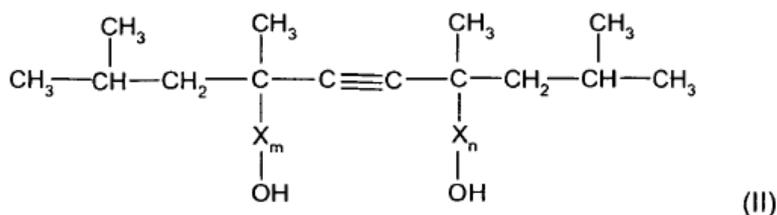


35 en la que cada R es independientemente un resto alquilo o alquileo C₁-C₁₂, que puede estar ramificado o no ramificado; cada X se selecciona independientemente del grupo constituido por etoxilo, propoxilo y butoxilo; m + n el número de moles de los grupos etoxilo, propoxilo o butoxilo y se encuentra en el intervalo de 0 a 50.

40 Preferentemente cada R es independientemente entre sí un resto alquilo o alquileo C₁-C₆ ramificado o no ramificado y cada X es preferentemente un grupo etoxilo y m + n es de 1 a 30, preferentemente de 10 a 30.

Además preferentemente m + n = 0.

Son especialmente ventajosos los derivados de acetilenodiol de la siguiente fórmula (II):



en la que

cada X se selecciona de etoxilo, propoxilo y butoxilo, preferentemente restos etoxilo; y

m + n se encuentra en el intervalo de 0 a 30, preferentemente de 10 a 30.

- 5 Son a modo de ejemplo derivados de acetileno tensioactivos comercialmente disponibles preferidos que se conocen con el nombre comercial Surfynol (Air Products, Inc., Allentown, EE.UU.). Ejemplos de ello son Surfynol 104, que se denomina 2,4,7,9-tetrametil-5-decín-4,7-diol (en la fórmula anterior m + n = 0). Pueden obtenerse disoluciones de estos dioles en distintos disolventes y se comercializan con los nombres comerciales Surfynol 104A, Surfynol 104E, Surfynol 104H y 104BC. Así mismo son comunes mezclas de acetilenodioles, que pueden obtenerse así mismo de
- 10 la empresa Air Products como Surfynol GA, SE, TG y PC. Además puede usarse Surfynol 61, que se describe como dimetilhexindiol (R = CH₃) así como como Surfynol 82, como dimetiloctindiol (R = CH₂CH₃). En particular pueden utilizarse derivados etoxilados de tetrametildecindiol, que pueden obtenerse con el nombre comercial Surfynol 440, Surfynol 465, Surfynol 485 y Surfynol 2502. En particular Surfynol 465 se describe como un producto de reacción de
- 15 aproximadamente 10 moles de óxido de etileno (m + n = 10) con un mol de tetrametildecindiol. Surfynol 485 se describe como producto de reacción de aproximadamente 30 moles de óxido de etileno, de modo que cada X representa un grupo etoxilo y m + n = 30, con un mol de tetrametildecindiol.

Otros derivados de acetilendiol etoxilados se conocen de Air Products con el nombre comercial Dynol (por ejemplo Dynol 604).

- 20 Además, la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención puede contener un componente de aditivo (D), que contiene aditivos que son distintos de (B) y (C). El componente de aditivo puede contener uno o varios aditivos distintos. Preferentemente la composición contiene otros aditivos tensioactivos distintos de (B) y (C).

- El porcentaje de este componente de aditivo, siempre que esté presente, asciende hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 20 % en peso. En particular, el porcentaje asciende del 0,1 % en peso al 10 % en peso. Los porcentajes de los componentes (D) se refieren al peso total de la composición. El componente (D)
- 25 también no puede estar contenido en la composición de acuerdo con la invención.

Tales aditivos pueden ser por ejemplo poliéteres.

Aditivos no iónicos especialmente adecuados se basan en poliéteres. Estos poliéteres descritos en detalle a continuación pueden servir también como compuestos de partida de los aditivos (B) descritos anteriormente.

- 30 Además de los poli(óxidos de alquileno) no mixtos, preferentemente óxidos de alquileno C₂-C₄ y óxidos de alquileno C₂-C₄ fenilsustituídos, en particular poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y poli(óxidos de feniletileno), son aquí adecuados sobre todo copolímeros de bloque, en particular polímeros que presentan bloques de poli(óxido de propileno) y bloques de poli(óxido de etileno) o bloques de poli(óxido de feniletileno) y bloques de poli(óxido de etileno), y también copolímeros estadísticos de estos óxidos de alquileno.

- 35 Estos poli(óxidos de alquileno) pueden prepararse mediante poliadición de los óxidos de alquileno a la molécula iniciadora, tales como alcoholes alifáticos y aromáticos saturados o insaturados, aminas alifáticas y aromáticas saturadas o insaturadas, ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados y amidas de ácido carboxílico así como amidas de ácido carboxílico aromáticas y amidas de ácido sulfónico. Las moléculas iniciadoras aromáticas pueden estar sustituidas a este respecto con alquilo C₁-C₂₀ o aralquilo C₇-C₃₀. Habitualmente se utilizan de 1 a 300 moles, preferentemente de 3 a 150 moles, óxido de alquileno por mol de molécula iniciadora, en el caso de
- 40 moléculas iniciadoras aromáticas, las cantidades de óxido de alquileno se encuentran sobre todo en 2 a 100 moles, preferentemente en 5 a 50 moles y en particular en 10 a 30 moles. Los productos de poliadición pueden presentar un grupo OH terminal o estar cerrados con grupos terminales, por ejemplo se encuentran como alquiléter C₁-C₆.

- Alcoholes alifáticos adecuados contienen a este respecto por regla general de 6 a 26 átomos de C, preferentemente de 8 a 18 átomos de C, y pueden estar estructurados de manera no ramificada, ramificada o cíclica. Como ejemplos se mencionan octanol, nonanol, decanol, isodecanol, undecanol, dodecanol, 2-butiloctanol, tridecanol, isotridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol (alcohol cetílico), 2-hexildecanol, heptadecanol, octadecanol (alcohol estearílico), 2-heptilundecanol, 2-octildecanol, 2-noniltridecanol, 2-deciltetradecanol, alcohol oleílico y 9-octadecanol así como también mezclas de estos alcoholes, tales como alcoholes C₈/C₁₀, C₁₃/C₁₅ y C₁₆/C₁₈, y ciclopentanol y ciclohexanol. Son de interés particular los alcoholes grasos saturados e insaturados, que se obtienen mediante
- 50 escisión de grasa y reducción de materias primas naturales, y los alcoholes grasos sintéticos a partir de la oxosíntesis. Los aductos de óxido de alquileno a estos alcoholes presentan habitualmente pesos moleculares

medios M_n de 200 a 5.000.

5 Como ejemplos de alcoholes aromáticos se mencionan además de fenol y α - y β -naftol no sustituidos también los productos alquilsustituidos que están sustituidos en particular con alquilo C_1 - C_{12} , preferentemente alquilo C_4 - C_{12} o alquilo C_1 - C_4 , y los productos aralquilsustituidos, en particular fenol sustituido con aralquilo C_7 - C_{30} , tal como hexilfenol, heptilfenol, octilfenol, nonilfenol, isononilfenol, undecilfenol, dodecilfenol, di- y tributilfenol y dinonilfenol, así como bisfenol A y sus productos de reacción con estireno, sobre todo bisfenol A sustituido en las posiciones orto con respecto a ambos grupos OH por en total 4 restos fenil-1-etilo.

10 Aminas alifáticas adecuadas corresponden a los alcoholes alifáticos expuestos anteriormente. También tienen un significado especial en este caso las aminas grasas saturadas e insaturadas, que presentan preferentemente de 14 a 20 átomos de C. Como aminas aromáticas se mencionan por ejemplo anilina y sus derivados.

Como ácidos carboxílicos alifáticos son adecuados en particular ácidos grasos saturados e insaturados, que contienen preferentemente de 14 a 20 átomos de C, y ácidos resínicos hidrogenados, parcialmente hidrogenados y no hidrogenados así como también ácidos carboxílicos polihidroxilados, por ejemplo ácidos dicarboxílicos, tales como ácido maleico.

15 Amidas de ácido carboxílico adecuadas se derivan de estos ácidos carboxílicos.

Además de los aductos de óxido de alquileo en las aminas y alcoholes monofuncionales son de interés muy particular los aductos de óxido de alquileo a aminas y alcoholes por lo menos bifuncionales.

20 Como aminas por lo menos bifuncionales se prefieren aminas bifuncionales a pentafuncionales, que corresponden en particular a la fórmula $H_2N-(R^1-NR^2)_n-H$ (R^1 : alquileo C_2 - C_6 ; R^2 : hidrógeno o alquilo C_1 - C_6 ; n: 1 a 5). En particular se mencionan a modo de ejemplo: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilpentamina, propilendiamin-1,3, dipropilentiamina, 3-amino-1-etilenaminopropano, hexametilendiamina, dihexametilentiamina, 1,6-bis-(3-aminopropilamino)hexano y n-metildipropilentiamina, prefiriéndose especialmente hexametilendiamina y dietilentriamina y prefiriéndose muy especialmente etilendiamina.

25 Preferentemente estas aminas se hacen reaccionar en primer lugar con óxido de propileno y a continuación con óxido de etileno. El contenido de los copolímeros de bloque en óxido de etileno se encuentra habitualmente en aproximadamente del 10 al 90 % en peso.

Los copolímeros de bloque a base de aminas polifuncionales presentan por regla general pesos moleculares medios M_n de 1.000 a 40.000, preferentemente de 1.500 a 30.000.

30 Como alcoholes por lo menos bifuncionales se prefieren alcoholes dihidroxilados a pentahidroxilados. Por ejemplo se mencionan alquilenglicoles C_2 - C_6 y los di- y polialquilenglicoles correspondientes, tales como etilenglicol, propilenglicol-1,2 y -1,3, butilenglicol-1,2 y -1,4, hexilenglicol-1,6, dipropilenglicol y polietilenglicol, glicerol y pentaeritritol, prefiriéndose especialmente etilenglicol y polietilenglicol y prefiriéndose muy especialmente propilenglicol y dipropilenglicol.

35 Aductos de óxido de alquileo a alcoholes por lo menos bifuncionales especialmente preferidos presentan un bloque de poli(óxido de propileno) central, es decir, proceden de un propilenglicol o polipropilenglicol, que se hace reaccionar en primer lugar con óxido de propileno adicional y luego con óxido de etileno. El contenido de los copolímeros de bloque en óxido de etileno se encuentra habitualmente en del 10 al 90 % en peso.

Los copolímeros de bloque a base de alcoholes polihidroxilados presentan en general pesos moleculares medios M_n de 1.000 a 20.000, preferentemente de 1.000 a 15.000.

40 Se conocen aditivos tensioactivos no iónicos de este tipo y se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo con los nombres Tetronic®, Pluronic® y Pluriol® Lutensol (BASF), Atlas®, Symperonic, (Uniquema), Emulgator WN y 386 (Lanxess) así como Rhodasurf, Soprophor® (Rhodia), Genopol (Clariant), Dowfax (Dow), Berol, Duomeen, Ethomeen (Akzo), Etilan, (Akcros).

45 Como ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos solubles en agua especialmente adecuados contenidos en el componente (D) se mencionan aditivos a base de polímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, aditivos a base de poliuretanos y aditivos a base de productos de policondensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído.

50 Naturalmente pueden usarse también mezclas de varios aditivos en el componente (D), es decir tanto mezclas de distintos aditivos no iónicos como mezclas de distintos aditivos aniónicos así como mezclas de aditivos no iónicos y aniónicos.

Como aditivos tensioactivos solubles en agua aniónicos a base de polímeros de ácidos carboxílicos insaturados son adecuados en particular aditivos del grupo de los homopolímeros y copolímeros de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados y/o ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, que no pueden contener adicionalmente incluida por polimerización ningún monómero de vinilo que contiene función ácido, los productos de

alcoxilación de estos homopolímeros y copolímeros y las sales de estos homopolímeros y copolímeros y sus productos de alcoxilación.

Como ejemplos de los monómeros que contienen grupo carboxilo y los monómeros de vinilo se mencionan:

- ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico;
- 5 - ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, monoéster de ácido maleico, monoamida de ácido maleico, productos de reacción de ácido maleico con diaminas, que pueden estar oxidadas dando derivados que contienen grupos aminóxido, y ácido fumárico, prefiriéndose ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y monoamida de ácido maleico;
- 10 - compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno, metilestireno y viniltolueno; etileno, propileno, isobuteno, diisobuteno y butadieno; vinil éteres, tales como polietilenglicolmonovinil éter;
- ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ésteres alquílicos y ésteres arílicos de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, en particular éster de ácido acrílico y de ácido metacrílico, tal como (met)acrilato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, nonilo, laurilo e hidroxietilo así como (met)acrilato de fenilo, naftilo y bencilo; ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como maleinato y fumarato de dimetilo, dietilo, dipropilo, diisopropilo, dibutilo, dipentilo, dihexilo, di-2-etilhexilo, dinonilo, dilaurilo y di-2-hidroxietilo; vinilpirrolidona; acrilonitrilo y metacrilonitrilo, prefiriéndose estireno, isobuteno, diisobuteno, éster de ácido acrílico y polietilenglicolmonovinil éter.

20 Como ejemplos de homopolímeros preferidos de estos monómeros han de mencionarse en particular poli(ácidos acrílicos).

Los copolímeros de los monómeros mencionados pueden estar contruidos a partir de dos o varios, en particular tres monómeros distintos. Pueden existir copolímeros estadísticos, copolímeros alternantes, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto. Como copolímeros preferidos se mencionan copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico, copolímeros de ácido acrílico/ácido metacrílico, copolímeros de butadieno/ácido acrílico, copolímeros de isobuteno/ácido maleico, copolímeros de diisobuteno/ácido maleico y copolímeros de estireno/ácido maleico, que pueden contener en cada caso como constituyentes monoméricos adicionales éster de ácido acrílico y/o éster de ácido maleico.

30 Preferentemente, los grupos carboxilo de los homopolímeros y copolímeros no alcoxilados se encuentran por lo menos parcialmente en forma de sal, para garantizar la solubilidad en agua. Son adecuadas por ejemplo las sales de metal alcalino, tales como sales de sodio y de potasio, y las sales de amonio.

Habitualmente, los aditivos poliméricos no alcoxilados presentan pesos moleculares medios M_w de 900 a 250.000. Los intervalos de peso molecular especialmente adecuados para los polímeros individuales dependen, según su naturaleza, de su composición. A continuación se dan para distintos polímeros a modo de ejemplo datos de peso molecular: poli(ácidos acrílicos): M_w de 900 a 250.000; copolímeros de estireno/ácido acrílico: M_w de 1.000 a 50.000; copolímeros de ácido acrílico/ácido metacrílico: M_w de 1.000 a 250.000; copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico: M_w de 2.000 a 70.000.

Además de estos homopolímeros y copolímeros en sí, también son de particular interés sus productos de alcoxilación como aditivos.

40 En este sentido se trata sobre todo de los polímeros esterificados de parcialmente a (siempre que sea posible) a completamente con poliésteres. Por regla general, el grado de esterificación de estos polímeros asciende a del 30 al 80 % en moles.

Para la esterificación son adecuados en particular alcoholes tales como etanol, propanol, isopropanol, butanol, alcoholes grasos, los propios alcoholes de poliéter, preferentemente polietilenglicoles y polipropilenglicoles, así como sus derivados cerrados con grupos terminales en un lado, sobre todo los monoéteres correspondientes, tales como monoariléteres, por ejemplo monofeniléteres, y en particular mono-alquil (C_1 - C_{26}) éteres, por ejemplo etilenglicoles y propilenglicoles esterificados con alcoholes grasos, y las polieteraminas, que pueden prepararse por ejemplo mediante conversión de un grupo OH terminal de los poliésteres correspondientes o mediante poliadición de óxidos de alqueno a aminas alifáticas preferentemente primarias. A este respecto se prefieren polietilenglicoles, monoéteres de polietilenglicol y polieteraminas. Los pesos moleculares medios M_n de los poliésteres usados y sus derivados se encuentran habitualmente en de 200 a 10.000.

Mediante el control de las relaciones de grupos polares con respecto a grupos no polares pueden ajustarse de manera dirigida las propiedades tensioactivas de los aditivos.

Aditivos tensioactivos aniónicos de este tipo se conocen así mismo y se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo con los nombres Sokalan® (BASF), Joncryl® (Johnson Polymer), Alcosperse® (Alco), Geroon® (Rhodia),

Good-Rite® (Goodrich), Neoresin ® (Avecia), Orotan® y Morez® (Rohm & Haas), Disperbyk® (Byk) así como Tegospers® (Degussa).

Como aditivos tensioactivos aniónicos pueden estar contenidos en el componente (D) además aditivos a base de poliuretano.

5 El término poliuretano no comprende a este respecto sólo los productos de reacción puros de isocianatos polivalentes con compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo reactivos con isocianato, sino también aquellos productos de reacción, que están funcionalizados adicionalmente mediante la adición de compuestos reactivos con isocianato adicionales, por ejemplo con ácidos carboxílicos que portan grupos amino primario o secundario.

10 Estos aditivos se caracterizan, con respecto a otros aditivos tensioactivos, por su baja conductividad iónica y su valor de pH neutro.

Como isocianatos polifuncionales para la preparación de estos aditivos son adecuados en particular diisocianatos, pero también pueden utilizarse compuestos con tres o cuatro grupos isocianato. Pueden usarse tanto isocianatos aromáticos como alifáticos.

15 Como ejemplos de di- y triisocianatos preferidos se exponen: 2,4-toluilendiisocianato (2,4-TDI), 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), para-xililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI) y triisocianatotolueno así como isoforondiisocianato (IPDI), 2-butil-2-etilpentametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 2,2-bis(4-isocianatociclohexil)propano, trimetilhexanodiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 2,4,4- y 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato, 2,4'-metilenbis(ciclohexil)diisocianato, cis-1,4-ciclohexanodiisocianato, trans-1,4-ciclohexanodiisocianato y 4-metil-1,3-ciclohexanodiisocianato (H-TDI).

20 Naturalmente pueden usarse también mezclas de isocianatos. A modo de ejemplo se mencionan en este caso: mezclas de isómeros estructurales de 2,4-toluilendiisocianato y triisocianatotolueno, por ejemplo mezclas del 80 % en moles de 2,4-toluilendiisocianato y el 20 % en moles de 2,6-toluilendiisocianato; mezclas de cis- y trans-1,4-ciclohexanodiisocianato; mezclas de 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato con diisocianatos alifáticos, tales como hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato.

25 Como compuestos orgánicos reactivos con isocianato son adecuados preferentemente compuestos con por lo menos dos grupos hidroxilo reactivos con isocianato por molécula. Son adecuados como compuesto sin embargo también compuestos que presentan sólo un grupo hidroxilo reactivo con isocianato por molécula. Estos compuestos monofuncionalizados pueden sustituir parcialmente o también completamente los compuestos que contienen por lo menos dos grupos hidroxilo reactivos con isocianato por molécula en la reacción con el poliisocianato.

30 A continuación se exponen ejemplos de compuestos reactivos con isocianato especialmente preferidos con por lo menos dos grupos hidroxilo reactivos con isocianato por molécula.

35 A este respecto se trata de polieterdioles, poliesterdioles, poliesterdioles a base de lactona, dioles y trioles con hasta 12 átomos de C, ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxisulfónicos, ácidos dihidroxifosfónicos, policarbonatodioles, polihidroxioléfinas y polisiloxanos con, de media, por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula.

40 Polieterdioles adecuados son por ejemplo homopolímeros y copolímeros de óxidos de alquileo C₂-C₄, tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno y/o epiclorhidrina, que pueden obtenerse en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo trifluoruro de boro. Además pueden obtenerse polieterdioles adecuados mediante (co)polimerización de estos compuestos en presencia de un iniciador con por lo menos dos átomos de hidrógeno ácidos, por ejemplo de agua, etilenglicol, tioglicol, mercaptoetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-dodecanodiol, etilendiamina, anilina o 1,2-di-(4-hidroxifenil)propano.

45 Ejemplos de polieterdioles especialmente adecuados son polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y politetrahidrofurano así como copolímeros de los mismos.

El peso molecular M_n de los polieterdioles asciende preferentemente a 250 a 5.000, de manera especialmente preferente a 500 a 2.500.

Se conocen en general poliesterdioles (hidroxipoliésteres) adecuados como compuesto reactivo con isocianato.

50 Poliesterdioles preferidos son los productos de reacción de dioles con ácidos dicarboxílicos o sus derivados reactivos, por ejemplo anhídridos o ésteres dimetílicos.

Como ácidos dicarboxílicos son adecuados ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados, alifáticos así como aromáticos, que pueden portar sustituyentes adicionales, tales como halógeno. Ácidos dicarboxílicos alifáticos preferidos son ácidos α,ω-dicarboxílicos saturados no ramificados que contienen de 3 a 22, sobre todo de 4 a 12

átomos de C.

5 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos especialmente adecuados son: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahydroftálico, ácido tereftálico, éster dimetílico de ácido tereftálico y éster dimetílico de ácido isoftálico.

10 Como dioles son adecuados en particular dioles saturados e insaturados alifáticos y cicloalifáticos. Los α,ω -dioles alifáticos especialmente preferidos no están ramificados y presentan de 2 a 12, en particular de 2 a 8, sobre todo de 2 a 4 átomos de C. Dioles cicloalifáticos preferidos se derivan de ciclohexano.

Ejemplos de dioles especialmente adecuados son: etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, cis- y trans-but-2-eno-1,4-diol, 2-butino-1,4-diol y cis- y trans-1,4-di(hidroxiometil)ciclohexano.

El peso molecular M_n de los poliesterdioles se encuentra preferentemente en de 300 a 5.000.

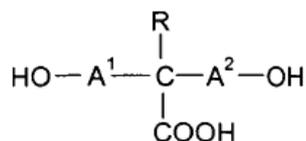
15 Poliesterdioles a base de lactona adecuados como compuesto reactivo con isocianato se basan en particular en ácidos ω -hidroxicarboxílicos alifáticos saturados no ramificados con 4 a 22, preferentemente de 4 a 8 átomos de C. Son adecuados también ácidos ω -hidroxicarboxílicos ramificados en los que uno o varios grupos $-\text{CH}_2-$ en la cadena de alqueno están sustituidos por $-\text{CH}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_4)-$.

Ejemplos de ácidos ω -hidroxicarboxílicos preferidos son ácido γ -hidroxibutírico y δ -hidroxivaleriánico.

20 Naturalmente los dioles mencionados anteriormente son adecuados también como compuestos reactivos con isocianato, siendo válidas las mismas preferencias que anteriormente.

Así mismo, como compuestos reactivos con isocianato son adecuados trioles que presentan en particular de 3 a 12, sobre todo de 3 a 8 átomos de C. Ejemplo de un triol especialmente adecuado es trimetilopropano.

25 Ácidos dihidroxicarboxílicos adecuados como compuestos reactivos con isocianato son especialmente ácidos dihidroxicarboxílicos alifáticos saturados que contienen preferentemente de 4 a 14 átomos de C. Son muy especialmente adecuados ácidos dihidroxicarboxílicos de fórmula



en la que A^1 y A^2 significan restos alqueno $\text{C}_1\text{-C}_4$ iguales o diferentes y R representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Un ejemplo especialmente preferido de estos ácidos dihidroxicarboxílicos es ácido dimetilopropiónico (DMPA).

30 Además son adecuados como compuestos reactivos con isocianato los ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos correspondientes, tales como ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico.

35 El término ácido dihidroxicarboxílico abarcará a este respecto también compuestos que contengan más de una función carboxilo (o función anhídrido o éster). Tales compuestos pueden obtenerse mediante reacción de compuestos dihidroxílicos con anhídridos de ácido tetracarboxílico, tales como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentanotetracarboxílico, en relación molar de 2 : 1 a 1,05 : 1 en una reacción de poliadición y presentan preferentemente un peso molecular medio M_n de 500 a 10.000.

Como ejemplos de policarbonatodioles adecuados han de mencionarse los productos de reacción de fosgeno con un exceso de dioles, en particular α,ω -dioles saturados alifáticos no ramificados con 2 a 12, en particular de 2 a 8, sobre todo de 2 a 4 átomos de C.

40 Polihidroiolefinas adecuadas como compuesto reactivo con isocianato son sobre todo α,ω -dihidroiolefinas, prefiriéndose α,ω -dihidroibutadienos.

Los polisiloxanos adecuados además como compuestos reactivos con isocianato contienen de media por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula. Polisiloxanos especialmente adecuados presentan de media de 5 a 200 átomos de Si (promedio en número) y están sustituidos sobre todo con grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, en particular grupos metilo.

45 Como ejemplos de compuestos reactivos con isocianato que presentan sólo un grupo hidroxilo reactivo con isocianato se mencionan en particular ácidos monohidroxicarboxílicos y ácidos monohidroxisulfónicos alifáticos,

cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos.

5 Es posible, además de los compuestos reactivos con isocianato mencionados anteriormente, añadir otros compuestos con grupos reactivos con isocianato, por ejemplo ditioles, tioalcoholes, tales como tioetanol, aminoalcoholes, tales como etanolamina y N-metiletanolamina, o diaminas, tales como etilendiamina, y poliuretanos preparados de este modo, que además de los grupos uretano portan también grupos isocianurato, grupos alofanato, grupos urea, grupos biuret, grupos uretdiona o grupos carbodiimida. Otros ejemplos de tales compuestos reactivos con isocianato son ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que portan por lo menos dos grupos amino primarios y/o secundarios.

10 Naturalmente pueden añadirse también compuestos correspondientes que presentan sólo un grupo reactivo con isocianato, por ejemplo monoalcoholes, monoaminas primarias y secundarias, ácidos monoaminocarboxílicos y monoaminosulfónicos y mercaptanos.

Preferentemente, los grupos carboxilo de los productos de reacción se encuentran por lo menos parcialmente en forma de sal, para garantizar la solubilidad en agua. Son adecuados por ejemplo sales de metal alcalino, tales como sales de sodio y sales de potasio, y sales de amonio.

15 Habitualmente, los aditivos presentan pesos moleculares medios M_w de 500 a 250.000.

Mediante el control de la relación de grupos polares con respecto a grupos no polares pueden ajustarse de manera dirigida las propiedades tensioactivas de los aditivos.

Aditivos tensioactivos aniónicos de este tipo se conocen y se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo con los nombres Borchl® GEN SN95 (Borchers).

20 Además también pueden estar presentes otros aditivos.

25 Adicionalmente, también pueden estar contenidas bajas cantidades de antiespumantes (preferentemente del 0,01 % en peso al 0,2 % en peso, si están presentes, con respecto al peso total de la composición por ejemplo de las empresas Tego, Byk, Borchers) y biocidas (preferentemente del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso, siempre que estén presentes, con respecto al peso total de la composición por ejemplo de las empresas Thor, Rohm & Haas) en el componente. Además pueden utilizarse también espesantes (preferentemente del 0,01 % en peso al 2 % en peso, siempre que estén presentes, con respecto al peso total de la composición por ejemplo de las empresas Coatex, BASF, Tego, Aqualon).

30 Además la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención contiene un componente de disolvente (E), que contiene por lo menos agua. El componente de disolvente puede consistir en disolventes adicionales, prefiriéndose que éstos pueden mezclarse por lo menos parcialmente con agua en la composición de acuerdo con la invención. El porcentaje del componente (E) en la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención con respecto al peso total de la composición asciende a del 1 % en peso al 89,8 % en peso. Preferentemente el porcentaje del componente (E) asciende a del 10 % en peso al 89,8 % en peso.

35 Ejemplos de otros disolventes son en particular alcoholes, dioles, trioles así como polioles, que pueden estar parcialmente alcoxilados. Ejemplos de ello son 2-etilhexanol, 2-butoxietanol, dipropilenglicolmonometiléter, etilenglicol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, propilenglicol y butilenglicol. En particular han de mencionarse dietilenglicol, dipropilenglicol, y dibutilenglicol, polietilenglicoles con un peso molecular de 200-1000 g/mol así como texanol o éster-alcoholes de texanol, pudiendo utilizarse estos disolventes al mismo tiempo como agentes formadores de película (agentes de coalescencia) y también como agentes de recuperación de agua (agentes de retención). En el contexto de la presente invención estas sustancias se consideran sin embargo como constituyente del componente de disolvente.

La composición de pigmento acuosa que puede utilizarse universalmente de acuerdo con la invención se encuentra en forma pastosa.

45 Su porcentaje de pigmento asciende por lo tanto a del 10 % en peso al 70 % en peso con respecto al peso total de la composición de acuerdo con la invención.

Además se prefiere que la composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención sea fluida y bombeable.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una composición de acuerdo con la invención que contiene las etapas de

50 (a) combinar los componentes (A) y dado el caso por lo menos parcialmente los componentes (B) a (D) en por lo menos una parte de los componentes (E);

(b) trituración húmeda de la suspensión que se genera y

(c) dado el caso añadir los componentes (B) a (D) o añadir el resto de los componentes (B) a (E).

En este sentido se prefiere especialmente que el componente (C) no se añada completamente hasta la etapa (c).

La composición de pigmento acuosa de acuerdo con la invención puede usarse para la pigmentación de sistemas líquidos.

- 5 En el caso de estos sistemas líquidos se trata preferentemente de pinturas, lacas, pinturas de dispersión y tintas de impresión. Se prefieren en este sentido pinturas de dispersión de base acuosa, en particular a base de estireno/acrilato; barnices de secado al horno alquídicos-de melamina; barnices alquídicos, en particular lacas pobres en compuestos aromáticos y/o de secado al aire, lacas de acrilato-isocianato; barnices de protección de la madera de resina alquídica-; en particular barnices pobres en compuestos aromáticos y barnices de protección de la madera acuosos de poliuretano/acrilato-.

10 Ejemplos

Ejemplo 1 Composiciones de acuerdo con la invención

Se preparan composiciones CS-1 a CS-5 con los constituyentes indicados en la tabla (en % en peso) según métodos convencionales.

Naturaleza química del componente	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	Nombre comercial/ Nombre abreviado
Óxido de hierro transparente (A)	34,50					Sicotrans Rojo L 2817
Óxido de hierro transparente (A)		34,50				Sicotrans Amarillo L 1916
P.BI. 7			20,0			Negro de humo
P.B. 15:3				30,0		Heliogen Azul L 7080
P.Y. 74					30,0	Sicoecht Amarillo 1252
Trietilenglicol (E)	5,00	5,00	5,0	5,0	5,0	TEG
Éster de fosfato de óxido de alquilalquileno (B)	11,00	10,2	7,5	7,5	7,5	
Acetilenodiol (C)	3,00	2,00	0,5	0,5	0,5	Surfynol 104
Lecitina hidrófoba (B)	7,50	5,00	5,0	5,0	5,0	Lecitina de soja
Agua (E)	38,50	42,8	62,0	52	52	Agua DI
Sinergista de pigmento (A)	0,50	0,50	0	0	0	Ácido quinoftalonasulfónico la
	100	100	100	100	100	

- 15 Ejemplo 2 Valoración de la colorística y de la viscosidad de las composiciones (pastas).

1. **Pinturas de dispersión de base acuosa a base de estireno/acrilato** con un contenido en pigmento blanco del 16,4 % en peso (TiO₂, Kronos 2043) (aglutinante de prueba 00-1067, BASF).

- 20 2. **Barniz para secado al horno alquídico-de melamina** (56 % en peso de porcentaje en sólido, xileno/butanol como disolvente) aclaramiento de blanco con contenido en pigmento blanco del 27,0 % en peso (TiO₂, Kronos 2059) 40% de aglutinante (aglutinante de prueba EL 2, BASF).

3. **Barniz para secado al horno alquídico-de melamina** (35 % en peso de porcentaje en sólido, de xileno como disolvente), aclaramiento de blanco con contenido en pigmento blanco del 20,0 % en peso (TiO₂, Kronos 2059) (aglutinante de prueba EPL, BASF)

- 25 4. **Laca alquídica de secado al aire pobre en compuestos aromáticos** comercial (empresa Akzo, Rubbol). Las lacas alquídicas pobres en compuestos aromáticos contienen principalmente hidrocarburos alifáticos (nafta hidrogenada, parafina) y sólo bajos porcentajes de disolventes aromáticos (<5% en pintura).

5. **Laca alquídica de secado al aire** (45 % en peso de porcentaje en sólido, de xileno como disolvente, laca de ensayo de BASF AF 485). Aclaramiento de blanco con contenido en pigmento blanco del 25,6 % de TiO₂ Kronos 2059,

- 30 6. **Laca de acrilato-isocianato (2C)** (40 % en peso de porcentaje en sólido con xileno / acetato de metoxipropilo como disolvente. Aclaramiento de blanco con el 21 % de contenido en TiO₂.

7. **Barniz de resina alquídica de protección de la madera pobre en compuestos aromáticos** de secado al aire comercial. Disolvente: isoparafinas, nafta hidratada.

Ensayo:

5 En un vaso de precipitados de plástico de 150 ml se homogeneiza una mezcla de 3,5 g de pasta de pigmento y 50 g de pintura (laca coloreada para valoración de tono puro o laca blanca para la valoración de intensidad de color) con un agitador rápido durante 3 min a 1500 rpm. La pintura obtenida se aplica entonces con una rasqueta en espiral de 150 µm sobre cartón de ensayo negro/blanco y se seca durante 30 min. Los barnices de secado al horno (EPL, EL2) se secan adicionalmente durante 30 min a 130 °C en la estufa de secado.

Se someten a ensayo la intensidad de color en el aclaramiento de blanco (datos del equivalente de color FAE, norma DIN 55986), la transparencia en tono completo y el número de motas.

10 Las pastas de pigmento de acuerdo con la invención pueden dispersarse sin raspar y sin motas en las pinturas individuales. La intensidad de color es comparable con las pastas acuosas o que contienen disolvente correspondientes.

Para someter a ensayo la estabilidad en almacenamiento se almacenan las pastas durante 7 días a 50 °C en estufa de secado.

15 En todas las pastas de acuerdo con la invención cS-1 a cS-5 no aparece ninguna variación de la viscosidad considerable. Por lo tanto, éstas pueden utilizarse universalmente para sistemas acuosos y orgánicos (tanto alifáticos como aromáticos).

REIVINDICACIONES

1. Composición de pigmento acuosa que contiene en cada caso con respecto al peso total de la composición
- 5 (A) del 10 % en peso al 70 % en peso de un componente colorante que contiene por lo menos un pigmento de color y dado el caso por lo menos una carga;
(B) del 0,1 % en peso al 30 % en peso de un componente de aditivo tensioactivo a base de por lo menos un éster de ácido fosfórico o éster de ácido fosfónico, que pueden ser tanto aniónicos como no iónicos;
(C) del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un componente de aditivo tensioactivo no iónico a base de por lo menos un acetileno o alcoxilato de acetileno que contiene grupos hidroxilo;
10 (D) del 0 % en peso al 20 % en peso de un componente de aditivo que contiene aditivos distintos de (B) y (C);
(E) del 1 % en peso al 89,8 % en peso de un componente de disolvente que contiene por lo menos agua, encontrándose la composición como pasta.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente (A) contiene un sinergista de pigmento.
- 15 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el componente (A) contiene por lo menos un pigmento inorgánico.
4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el componente (B) contiene por lo menos un éster de ácido fosfórico.
5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el componente (C) contiene por lo menos un acetilenodiol o por lo menos un acetilenoalcoxilatodiol.
- 20 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el componente (D) contiene otros aditivos tensioactivos distintos de (B) y (C).
7. Procedimiento para preparar una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 que contiene las etapas de
- 25 (a) combinar los componentes (A) y dado el caso por lo menos parcialmente los componentes (B) a (D) en por lo menos una parte de los componentes (E);
(b) trituración húmeda de la suspensión que se genera y
(c) dado el caso añadir los componentes (B) a (D) o añadir el resto de los componentes (B) a (E).
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el componente (C) no se añade hasta la etapa (c).
- 30 9. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la pigmentación de sistemas líquidos.