

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 315**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2004 E 04780973 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 1660597**

54 Título: **Tensioactivos copolímeros**

30 Prioridad:

18.08.2003 US 496366 P
04.12.2003 US 728599

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2014

73 Titular/es:

BENJAMIN MOORE & CO. (100.0%)
101 Paragon Drive
Montvale, NJ 07645 , US

72 Inventor/es:

YANG, YONG;
ASIF, MOHAMMAD y
SHEERIN, ROBERT, J.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 455 315 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

Tensioactivos copolímeros.

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE. UU. n.º 60/496.366, presentada el 18 de agosto de 2003 (Pennie & Edmonds LLP, expediente de agente n.º 11419-003-888), la divulgación de la cual se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a tensioactivos copolímeros y a su uso, p. ej., en recubrimientos tales como pintura de látex y pintura a base de disolvente, y a un procedimiento de dispersión de pigmentos coloreados usando el tensioactivo copolímero, composiciones colorantes en las que se dispersa al menos un pigmento con un tensioactivo copolímero de la invención, una pintura que comprende una composición colorante de la invención y un procedimiento para preparar una pintura que comprende una composición colorante de la invención.

Antecedentes de la invención

Las pinturas de látex han aumentado su cuota de mercado en recubrimientos arquitectónicos, p. ej., debido a las preocupaciones medioambientales con las pinturas a base de disolvente. Las pinturas de látex tienen un comportamiento deseable en muchas aplicaciones, en particular para los recubrimientos arquitectónicos. Sin embargo, algunas de las propiedades de las pinturas de látex no consiguen igualar las de las pinturas a base de disolvente. Una de las principales preocupaciones es el control de la reología de las pinturas de látex, ya que la reología está relacionada, p. ej., con sus propiedades de flujo y nivelación. Las excelentes propiedades de flujo y nivelación de las pinturas a base de disolvente pueden proporcionar un acabado liso sustancialmente sin marcas de pincel; esto es particularmente deseable para pinturas de alto brillo. Las pinturas de látex no han podido alcanzar un comportamiento de flujo y nivelación comparable al de las pinturas a base de disolvente debido a las limitaciones de diversos tipos de espesantes usados en las pinturas de látex.

Existen varios tipos de espesantes, también conocidos como modificadores de la reología o aditivos reológicos, para recubrimientos tales como las pinturas de látex. Un tipo son los espesantes no asociativos, preparados a partir de polímeros de alto peso molecular solubles en agua. Los espesantes no asociativos interactúan con la fase acuosa de las pinturas de látex. Los espesantes no asociativos ejemplares incluyen derivados que comprenden celulosa, tales como los divulgados en la patente de EE. UU. N.º 3.769.247.

Otro tipo de espesante se conoce como espesante asociativo, tal como un modificador de la reología de uretano etoxilado modificado de forma hidrófoba ("HEUR"). Es bien sabido que los segmentos hidrófobos de los espesantes asociativos se asocian con grupos hidrófobos de un látex polimérico, pigmentos y otros ingredientes de las pinturas de látex. Por tanto, forman una red tridimensional físicamente reticulada, con tensión de corte reversible.

Un tipo adicional de espesante incorpora características de los dos tipos descritos anteriormente al interactuar con la fase acuosa al mismo tiempo que se asocia de forma hidrófoba con los hidrófobos de las pinturas de látex. Típicamente, este tipo de espesante contiene cadenas poliméricas hidrófilas que interactúan fuertemente con el agua. A estas cadenas poliméricas se unen monómeros portadores de grupos hidrófobos que se pueden asociar con ingredientes hidrófobos de las pinturas. Son ejemplos de este tipo las emulsiones de álcalis hinchables/solubles modificados de forma hidrófoba ("HASE"), cada emulsión que contiene un copolímero de álcali hinchable/soluble modificado de forma hidrófoba ("HASC"), y los espesantes celulósicos modificados de forma hidrófoba. El peso molecular promedio en número de estos espesantes de doble acción suele ser más bajo que el peso molecular promedio en número de los espesantes no asociativos, pero mayor que el peso molecular promedio en número de los espesantes asociativo, tales como los HEUR.

El buen flujo y nivelación, la buena estabilidad frente al cizallamiento y el mínimo impacto sobre la sensibilidad al agua son ventajas reconocidas de las pinturas que contienen HEUR y algunas pinturas de látex formuladas con HEUR pueden tener un comportamiento de flujo y nivelación que se acerca al de las pinturas de disolvente. Sin embargo, los HEUR, de forma destacada y desfavorable, son muy sensibles a la composición de la pintura. Por ejemplo, los cambios en el látex, el pigmento, el tensioactivo, el disolvente y/u otros ingredientes de la pintura pueden tener un profundo impacto sobre la viscosidad de una pintura que contiene un HEUR.

Los colorantes son un factor limitante importante del uso de HEUR en las pinturas a base de tinte. Por ejemplo, los HEUR solamente se pueden usar en pinturas blancas o en pinturas a base de color claro. Se sabe que las pinturas a base de color intenso con HEUR tienen una desfavorable inestabilidad de la viscosidad, especialmente la estabilidad de la viscosidad con cizallamiento bajo, después de teñirlas, es decir, mezclarlas con un concentrado de color universal o una composición colorante. Las composiciones colorantes contienen pigmentos orgánicos o inorgánicos, disolventes (que pueden incluir agua) y una gran cantidad de un tensioactivo o tensioactivos de los llamados "convencionales", es decir, que no son los tensioactivos copolímeros de la presente invención. El/los tensioactivo(s) convencional(es) de las composiciones colorantes interactúan con los HEUR, lo que da lugar a una indeseable rotura de las redes tridimensionales físicamente reticuladas de las pinturas y, de este modo, disminuye significativamente la viscosidad de cizallamiento bajo de tales pinturas. En el intervalo de la viscosidad de

cizallamiento alto, donde la viscosidad depende en gran medida de la cantidad de espesante(s) presente en la base de tinte, los colorantes también pueden reducir la viscosidad de cizallamiento alto a través de su efecto de dilución sobre la base de tinte.

5 La patente de EE. UU. N.º 6.337.366 divulgaba una mezcla de poli(óxido de etileno) modificado monóforo y multiforo añadido a colorantes para conservar la estabilidad de la viscosidad de Stormer de las bases de tinte.

10 El uso de polímeros de álcalis solubles modificados de forma hidrófoba como espesantes se desarrolló en la década de 1970. La patente de EE. UU. N.º 4.138.381 divulga un procedimiento de preparación de polímeros de este tipo a través de polimerización en solución. Estos son copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico que imparten solubilidad en el agua a los polímeros a través de la neutralización. Los segmentos hidrófobos son (met)acrilato de óxido de etileno de alquilo o alquilfenilo (que contienen de 1 a 20 átomos de carbono). La patente de EE. UU. N.º 4.138.381 divulgaba un procedimiento de preparación de espesantes poliméricos a través de polimerización en emulsión en una fase acuosa; este tipo de espesantes poliméricos se conocen como HASE. El polímero de látex preparado de este modo se disuelve con facilidad en agua ajustando el pH hasta al menos 5,5. Se divulgan sistemas similares en las patentes de EE. UU. N.º 4.421.902; 4.423.199; 4.432.881; 4.529.773; 4.569.965; 4.600.761; 15 4.616.074; y 4.892.916. En la patente de EE. UU. N.º 5.770.760 se divulga un monómero hidrófobo conocido como poli(etileno) metacrilato de triestirilfenilo o poli(etileno) metacrilato de triestirilo.

Sumario de la invención

20 En general, la invención se refiere a un tensioactivo copolímero que comprende al menos un monómero tensioactivo y una pluralidad de monómeros hidrófilos que es útil para, p. ej., la dispersión mejorada de pigmentos. Estos tensioactivos copolímeros se preparan a partir de los siguientes monómeros:

- (a) desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de al menos un anhídrido o ácido carboxílico C₃-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado;
- (b) desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de al menos un monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado;
- 25 (c) desde aproximadamente el 0,01 % hasta aproximadamente el 20 % en peso de un monómeros tensioactivo o una combinación de monómeros tensioactivos; y
- (d) opcionalmente, hasta aproximadamente el 5 % en peso de un monómero de reticulación etilénicamente insaturado.

30 La invención proporciona una patente de látex acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, una composición colorante de acuerdo con la reivindicación 7 y un procedimiento de preparación de una patente de látex acuoso de acuerdo con la reivindicación 14.

En otro modo de realización, el tensioactivo copolímero consiste esencialmente en los monómeros anteriores. En otro modo de realización, el tensioactivo copolímero consiste en los monómeros anteriores.

35 En otro modo de realización, el tensioactivo copolímero se prepara por copolimerización en solución o por copolimerización en emulsión. El medio para la copolimerización de estos monómeros puede ser agua o un disolvente oxigenado, es decir, una molécula orgánica que contiene al menos un átomo de oxígeno, tal como el glicol. Si el medio comprende agua, se pueden usar uno o más tensioactivos convencionales aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, o una mezcla de los mismos, para facilitar la copolimerización en la copolimerización en emulsión.

40 Otro modo de realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de dispersión de pigmentos que usa un tensioactivo copolímero como se describe anteriormente y/o un copolímero HASC convencional. Otro modo de realización de la presente invención se refiere a una composición colorante en la que se dispersa al menos un pigmento en agua con un tensioactivo copolímero de la invención y/o un copolímero HASC convencional. Otro modo de realización de la presente invención se refiere a una composición colorante que comprende:

- 45 (a) al menos un tensioactivo copolímero de la invención,
- (b) agua,
- (c) al menos un pigmento,
- (d) opcionalmente, un disolvente oxigenado,
- 50 (e) opcionalmente, un polímero de bajo peso molecular promedio en número, tal como polietilenglicol o polipropilenglicol, cada uno con un peso molecular promedio en número inferior a 1.000 Dalton, como disolvente relativamente no volátil, y

(f) opcionalmente, un tensioactivo convencional, tal como un tensioactivo aniónico, catiónico, no iónico o anfótero, o mezclas de tales tensioactivos.

Otro modo de realización de la presente invención se refiere a una composición colorante que comprende:

- 5 (a) un material seleccionado de entre un tensioactivo copolímero, un copolímero HASC convencional o una mezcla de los mismos,
- (b) agua,
- (c) al menos un pigmento,
- (d) opcionalmente, un disolvente oxigenado,
- 10 (e) opcionalmente, un polímero de bajo peso molecular promedio en número, tal como polietilenglicol o polipropilenglicol, cada uno con un peso molecular promedio en número inferior a 1.000 Dalton, como disolvente relativamente no volátil, y
- (f) opcionalmente, un tensioactivo convencional, tal como un tensioactivo aniónico, catiónico, no iónico o anfótero, o mezclas de tales tensioactivos.

15 Otro modo de realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición colorante que comprende mezclar un tensioactivo copolímero de la invención, agua y al menos un pigmento, donde el pigmento es un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico o una mezcla de los mismos.

20 Otro modo de realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición colorante que comprende mezclar un material seleccionado de entre un tensioactivo copolímero, un copolímero HASC convencional o una mezcla de los mismos; agua y al menos un pigmento, donde el pigmento es un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico o una mezcla de los mismos.

Otro modo de realización de la presente invención se refiere a una pintura, que puede ser una pintura de látex o una pintura a base de disolvente, que comprende una base de tinte y una composición colorante de la invención.

Otro modo de realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una pintura que comprende mezclar una base de tinte con una composición colorante de la invención.

25 **Breve descripción del dibujo**

La figura 1 es un espectro de infrarrojo del tensioactivo copolímero del ejemplo 8.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención proporciona una pintura de látex acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, una composición colorante de acuerdo con la reivindicación 7 y un procedimiento de preparación de una pintura de látex acuosa de acuerdo con la reivindicación 14. La invención también se refiere a composiciones colorantes o concentrados de color universales, que se usan para teñir pinturas o recubrimientos a base de agua y a base de disolvente. La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de una composición colorante. El tensioactivo copolímero de la presente invención es útil en la preparación de composiciones colorantes usadas para teñir pinturas a base de disolvente. El tensioactivo copolímero de la presente invención es útil en la preparación de composiciones colorantes usadas para teñir pinturas de látex o recubrimientos a base acuosa que contienen un espesante asociativo. Los espesantes asociativos ejemplares incluyen copolímeros de bloque de uretano etoxilado modificado de forma hidrófoba no iónicos, poliéteres modificados de forma hidrófoba, emulsiones de álcalis solubles modificados de forma hidrófoba, poli(ácido (met)acrílico) modificado de forma hidrófoba, hidroxietilcelulosa modificada de forma hidrófoba, poli(acrilamida) modificada de forma hidrófoba y mezclas de los mismos.

40 Tal como se usa en el presente documento, un "copolímero" es un polímero que comprende dos o más subunidades monoméricas diferentes. Por tanto, una cadena polimérica que comprende tres monómeros diferentes (también conocido como terpolímero) se incluye dentro del término "copolímero", ya que es una cadena polimérica que comprende más de tres unidades monoméricas diferentes. Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" incluye un homopolímero y un copolímero.

45 Tal como se usa en el presente documento, "alquilo" significa un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada no cíclica que tiene desde 1 hasta 30 átomos. Los alquilos de cadena lineal saturada representativos incluyen -metilo, -etilo, -n-propilo, -n-butilo, -n-pentilo, -n-hexilo, -n-heptilo, -n-octilo, -n-nonilo, -n-decilo y similares. Los alquilos ramificados saturados representativos incluyen -isopropilo, -sec-butilo, -isobutilo, -terc-butilo, -isopentilo, -2-metilbutilo, -3-metilbutilo, -2,2-dimetilbutilo, -2,3-dimetilbutilo, -2-metilpentilo, -3-metilpentilo, -4-metilpentilo, -2-metilhexilo, -3-metilhexilo, -4-metilhexilo, -5-metilhexilo, -2,3-dimetilbutilo, -2,3-dimetilpentilo, -2,4-dimetilpentilo, -2,3-dimetilhexilo, -2,4-dimetilhexilo, -2,5-dimetilhexilo, -2,2-dimetilpentilo, -2,2-dimetilhexilo, -3,3-dimetilpentilo, -3,3-dimetilhexilo, -4,4-dimetilhexilo, -2-etilpentilo, -3-etilpentilo, -2-etilhexilo, -3-etilhexilo, -4-etilhexilo, -2-metil-2-

etilpentilo, -2-metil-3-etilpentilo, -2-metil-4-etilpentilo, -2-metil-2-etilhexilo, -2-metil-3-etilhexilo, -2-metil-4-etilhexilo, -2,2-dietilpentilo, -3,3-dietilhexilo, -2,2-dietilhexilo, -3,3-dietilhexilo y similares.

Tal como se usa en el presente documento, "alquilfenilo" significa un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo alquilo, donde alquilo es como se define anteriormente.

5 Tal como se usa en el presente documento, "estirilfenilo" significa un grupo fenilo sustituido con un grupo estirilo, es decir, un grupo vinil benceno donde el átomo de carbono no sustituido del vinil está unido al anillo de fenilo. Por tanto, en sentido estricto, en un grupo monoestirilfenilo, un grupo vinil benceno está unido al fenilo; en un grupo diestirilfenilo, dos grupos vinil benceno están unidos al fenilo; y en un grupo triestirilfenilo, tres grupos vinil benceno están unidos al fenilo. Sin embargo, se debe entender que, p. ej., como un poli(etilenoxi)(met)acrilato de triestirilfenilo disponible comercialmente (es decir, el compuesto denominado con el número de reg. CAS 174200-85-2) puede ser una mezcla de poli(etilenoxi) (met)acrilato de monoestirilfenilo, poli(etilenoxi) (met)acrilato de diestirilfenilo y/o poli(etilenoxi) (met)acrilato de triestirilfenilo, tal como se usa en el presente documento, el término "triestirilfenilo", cuando se usa solo como parte de un nombre químico, y a menos que se indique lo contrario, incluye monoestirilfenilo, diestirilfenilo, triestirilfenilo o una mezcla de los mismos.

15 Cada cadena del esqueleto polimérico del tensioactivo copolímero ("cadena") comprende al menos una unidad monomérica hidrófoba, en otro modo de realización dos o más unidades hidrófobas, y una pluralidad de hidrófilas, tal como dos o más unidades monoméricas de un anhídrido o ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, copolimerizadas en el esqueleto de copolímero del tensioactivo copolímero. El monómero tensioactivo contribuye a la hidrofobicidad, p. ej., con sus grupos alquilo, alquilfenilo o triestirilfenilo, facilitando de este modo la asociación deseada con diversos tipos de grupos hidrófobos de los pigmentos y otros ingredientes del recubrimiento.

En otro modo de realización, hay varios monómeros tensioactivos presentes en la cadena de un tensioactivo copolímero y proporcionan una pluralidad o combinación de los grupos alquilo, alquilfenilo o triestirilfenilo hidrófobos.

Los grupos hidrófilos, tales como los grupos de anhídrido y/o ácido carboxílico, imparten solubilidad al tensioactivo copolímero en una fase acuosa, cuando se neutralizan, y también facilitan la dispersión de pigmentos inorgánicos. Se pueden usar otros componentes comonoméricos del tensioactivo copolímero para ajustar el equilibrio entre la hidrofobicidad y la hidrofiliidad de los tensioactivos copolímeros.

Los tensioactivos copolímeros de la invención contienen:

- (a) desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de al menos un anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado;
- 30 (b) desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de al menos un monómero de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado;
- (c) desde aproximadamente el 0,01 % hasta aproximadamente el 20 % en peso de al menos un monómero tensioactivo y
- (d) opcionalmente, hasta el 5 % en peso de un monómero de reticulación etilénicamente insaturado.

35 Un monómero de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado contiene desde 3 hasta 12 átomos de carbono e incluye ácidos mono y dicarboxílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido angélico, ácido glutacónico, ácido cinámico, ácido carboxilocinámico, ácido estirenodicarboxílico y similares. También se pueden usar semiésteres de los ácidos dicarboxílicos con alcanoles. En un modo de realización, el monómero de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido angélico, ácido glutacónico o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido itacónico o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es ácido metacrílico, ácido acrílico o una mezcla de los mismos. El anhídrido maleico, la 4-vinil-isobenzofuran-1,3-diona y la 5-vinil-isobenzofuran-1,3-diona son anhídridos carboxílicos C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados ejemplares. En otro modo de realización, el monómero de anhídrido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es anhídrido maleico. En otro modo de realización, el monómero de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es anhídrido maleico, ácido metacrílico, ácido acrílico o una mezcla de los mismos.

En otro modo de realización, hay un monómero de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos monómeros de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres monómeros de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. Evidentemente, se ha de entender que cuando hay dos o más monómeros de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero, cada monómero puede ser independientemente un ácido o un anhídrido.

En otro modo de realización, hay un tipo de monómero de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado presente en una cadena de tensioactivo copolímero. Tal como se usa en el presente documento en relación con los monómeros, "tipo" se refiere a la fórmula química estructural. Por tanto, cada uno de, p. ej., ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo y etacrilato de metilo, es un tipo de monómero distinto, porque cada uno tiene una fórmula química estructural única. En otro modo de realización, hay dos tipos de monómeros de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres tipos de monómeros de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. Evidentemente, se ha de entender que cuando hay dos o más tipos de monómeros de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero, cada monómero puede ser independientemente un ácido o un anhídrido.

En otro modo de realización, hay un monómero de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos monómeros de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres monómeros de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay un tipo de monómero de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos tipos de monómeros de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres tipos de monómeros de ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero.

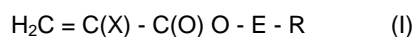
En un modo de realización, el monómero de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de anhídrido o ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 15 % hasta aproximadamente el 50 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es ácido metacrílico que está presente en una concentración de desde aproximadamente el 20 % hasta aproximadamente el 45 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el ácido carboxílico C_3-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es ácido acrílico que está presente en una concentración de desde aproximadamente el 20 % hasta aproximadamente el 45 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero.

Un monómero de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado contiene desde 2 hasta 12 átomos de carbono. Estos incluyen ésteres de ácido acrílico y metacrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo y similares; monómeros estirénicos, tales como estireno, viniltolueno, t-butilestireno, isopropilestireno, p-cloroestireno y similares; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, caprolato de vinilo y similares; monómeros de nitrilo, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo y similares; cloruro de vinilo; cloruro de vinilideno; y similares. En otro modo de realización, el monómero de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es acrilato de butilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es acrilato de butilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado es acrilato de butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo o una mezcla de los mismos.

En otro modo de realización, hay un monómero de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos monómeros de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres monómeros de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay cuatro monómeros de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay un tipo de monómero de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturado presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos tipos de monómeros de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres tipos de monómeros de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay cuatro tipos de monómeros de vinilo C_2-C_{12} α,β -etilénicamente insaturados presentes en una cadena de tensioactivo copolímero.

En un modo de realización, el monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 20 % hasta aproximadamente el 80 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 35 % hasta aproximadamente el 75 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 50 % hasta aproximadamente el 75 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado es acrilato de butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo o una mezcla de los mismos ácido acrílico que está presente en una concentración de desde aproximadamente el 50 % hasta aproximadamente el 75 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado es acrilato de butilo, metacrilato de etilo, acetato de vinilo o una mezcla de los mismos ácido acrílico que está presente en una concentración de desde aproximadamente el 50 % hasta aproximadamente el 75 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero.

El monómero tensioactivo es al menos un éster acrílico o un éster metacrílico, es decir, un éster (met)acrílico, de un resto etoxilado, tal como alquilo, alquilfenilo, monoestirilfenilo, diestirilfenilo, triestirilfenilo y similares, con la estructura:



donde X es hidrógeno o metilo, E es etoxilado, un resto hidrófilo, y R es alquilo, alquilfenilo, monoestirilfenilo, diestirilfenilo o triestirilfenilo, es decir, un resto hidrófobo. Los monómeros tensioactivos ejemplares incluyen los ésteres de ácido acrílico o metacrílico de alcoholes tensioactivos no iónicos, tales como polietilenoxi (met)acrilatos de alquilo o polietilenoxi (met)acrilatos de alquilfenilo, donde el grupo alquilo contiene, independientemente, desde 1 hasta 30 átomos de carbono, y los poli(etilenoxi) (met)acrilatos de triestirilfenilo. Como se analiza anteriormente, se ha de entender que, como se usa en el presente documento, el término "triestirilfenilo", cuando se usa solo o como parte de un nombre químico, y a menos que se indique lo contrario, incluye monoestirilfenilo, diestirilfenilo, triestirilfenilo o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el polietilenoxi (met)acrilato de alquilo o polietilenoxi (met)acrilato de alquilfenilo tiene un grupo alquilo que contiene, independientemente, desde 1 hasta 22 átomos de carbono. En otro modo de realización, el polietilenoxi (met)acrilato de alquilo o polietilenoxi (met)acrilato de alquilfenilo tiene un grupo alquilo que contiene, independientemente, desde 9 hasta 22 átomos de carbono.

En otro modo de realización, el monómero tensioactivo es poli(etilenoxi) acrilato de nonilo, poli(etilenoxi) acrilato de decilo, poli(etilenoxi) acrilato de undecilo, poli(etilenoxi) metacrilato de oleilo, poli(etilenoxi) metacrilato de behenilo, poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero tensioactivo es poli(etilenoxi) acrilato de behenilo, poli(etilenoxi) metacrilato de behenilo, poli(etilenoxi) acrilato de decilo, poli(etilenoxi) metacrilato de decilo, poli(etilenoxi) acrilato de triestirilfenilo, poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero tensioactivo es poli(etilenoxi) metacrilato de behenilo, poli(etilenoxi) acrilato de decilo, poli(etilenoxi) acrilato de triestirilfenilo, poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero tensioactivo es poli(etilenoxi) acrilato de triestirilfenilo, poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero tensioactivo es poli(etilenoxi) acrilato de triestirilfenilo. En otro modo de realización, el monómero tensioactivo es poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo. En cada uno de los modos de realización anteriores relativos a un monómero tensioactivo que contiene grupos (etilenoxi), el número de unidades de óxido de etileno presentes es desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 200. De forma alternativa, en cada uno de los modos de realización anteriores relativos a un monómero tensioactivo que contiene grupos (etilenoxi), el número de unidades de óxido de etileno presentes es desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 60. De forma alternativa, en cada uno de los modos de realización anteriores relativos a un monómero tensioactivo que contiene grupos (etilenoxi), el número de unidades de óxido de etileno presentes es desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 40.

En otro modo de realización, hay una unidad de monómero tensioactivo presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos monómeros tensioactivos que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres monómeros tensioactivos que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay un promedio de aproximadamente una unidad de monómero tensioactivo presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay un promedio de una unidad de monómero tensioactivo presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de

realización, hay un promedio de desde aproximadamente una hasta aproximadamente dos unidades de monómero tensioactivo presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay un promedio de al menos dos unidades de monómero tensioactivo presentes en una cadena de tensioactivo copolímero.

5 En otro modo de realización, hay un tipo de monómero tensioactivo presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos tipos de monómeros tensioactivos presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres tipos de monómeros tensioactivos presentes en una cadena de tensioactivo copolímero.

10 En un modo de realización, el monómero tensioactivo está presente, o todos los monómeros tensioactivos si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 0,01 % hasta aproximadamente el 20 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero tensioactivo está presente, o todos los monómeros tensioactivos si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 0,03 % hasta aproximadamente el 16 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero tensioactivo está presente, o todos los monómeros tensioactivos si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de desde aproximadamente el 0,5 % hasta aproximadamente el 13 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero.

20 Opcionalmente, se pueden usar uno o más monómeros de reticulación, por ejemplo, para modificar el peso molecular de un tensioactivo copolímero. Los monómeros de reticulación son monómeros etilénicamente insaturados que comprenden una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados, tales como ftalato de dialilo, crotonato de vinilo, metacrilato de alilo, divinilbenceno, N,N'-metilen-bis-acrilamida, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol y similares. En otro modo de realización, un monómero de reticulación está ausente.

25 En otro modo de realización, hay un monómero de reticulación presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos monómeros de reticulación que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres monómeros de reticulación que, por supuesto, pueden ser iguales o diferentes, presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay un tipo de monómero de reticulación presente en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay dos tipos de monómeros de reticulación presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, hay tres tipos de monómeros de reticulación presentes en una cadena de tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero de reticulación es ftalato de dialilo, diacrilato de etilenglicol o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el monómero de reticulación es ftalato de dialilo. En otro modo de realización, el monómero de reticulación es diacrilato de etilenglicol.

35 En un modo de realización, cuando está presente, el monómero de reticulación etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de reticulación etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de hasta aproximadamente el 5 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, cuando está presente, el monómero de reticulación etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de reticulación etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de hasta aproximadamente el 2 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, cuando está presente, el monómero de reticulación etilénicamente insaturado está presente, o todos los monómeros de reticulación etilénicamente insaturados si hay más de uno de tales monómeros presente, a una concentración de hasta aproximadamente el 1 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero. En otro modo de realización, el monómero de reticulación etilénicamente insaturado es ftalato de dialilo o diacrilato de etilenglicol y está presente a una concentración de hasta aproximadamente el 1 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes en el tensioactivo copolímero.

50 Los tensioactivos copolímeros se pueden preparar por copolimerización en solución de los monómeros mediante polimerización por radicales libres, por radicales libres estables (p. ej., usando el compuesto bien conocido TEMPO), aniónica o catiónica en un disolvente, tal como un disolvente oxigenado, o en una mezcla de disolventes. Los glicoles son disolventes oxigenados ejemplares. Los glicoles ejemplares incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y otros polietilenglicoles de peso molecular promedio en número relativamente bajo, p. ej., por debajo de aproximadamente 1.000 Dalton. También se pueden usar como disolvente oxigenado celosolves y derivados de celosolves, tales como acetato de celosolve.

55 En un modo de realización, los tensioactivos copolímeros se preparan por copolimerización en emulsión de los monómeros en una emulsión continua en fase acuosa usando un emulsionante. Esto se puede hacer por polimerización en emulsión convencional a un pH inferior a aproximadamente 5,0 usando un(os) iniciador(es) productor(es) de radicales libres convencional(es), tal(es) como persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo, peróxido de lauroilo, ácido peracético, ácido perbenzoico y/o 2,2'-azobisisobutironitrilo. En otro modo de realización,

la cantidad de iniciador usada es desde aproximadamente el 0,05 % hasta aproximadamente el 3,5 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes. En otro modo de realización, la cantidad de iniciador usada es desde aproximadamente el 0,75 % hasta aproximadamente el 3,2 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros presentes. En otro modo de realización, habitualmente, la polimerización se lleva a cabo en una atmósfera relativamente inerte, tal como la que proporcionan el nitrógeno o el argón gaseosos, a una temperatura de desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 90 °C. Por supuesto, como sabe un experto en la técnica, se pueden usar temperaturas superiores o inferiores en función del tipo de iniciador(es) presente(s). La polimerización se puede llevar a cabo de forma discontinua o por etapas o con la adición continua de monómeros de manera convencional. Los monómeros tensioactivos se pueden suministrar simultáneamente con otros monómeros o suministrarse después de que haya reaccionado una proporción de otros monómeros.

En un modo de realización, se usa al menos un emulsionante aniónico, catiónico, no iónico o anfótero en la copolimerización en emulsión en la que se prepara el tensioactivo copolímero. En ocasiones, cuando hay más de un emulsionante presente, todo emulsionante adicional se conoce como coemulsionante. Se conocen una amplia variedad de emulsionantes disponibles, por ejemplo, muchos se enumeran en McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, North American Ed., Manufacturing Confectioner Pub. Co., Glen Rock, NJ, 1988, págs. 1-217. El emulsionante puede ser no iónico, tener carga aniónica, tener carga catiónica, o tener carga tanto aniónica como catiónica, p. ej., un emulsionante anfótero, donde cada carga se ha asociado con un contraion adecuado; en la técnica se conocen numerosos ejemplos de cada uno. Véase Lynn, Jr. et al., "Surfactants" en Kirk-Othmer Encyc. of Chem. Technol., 4ª Ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1997, vol. 23, págs. 483-541.

Los etoxilatos de alquilfenol, tales como etoxilato de nonilfenol y similares, son una clase ejemplar de emulsionantes no iónicos. Los emulsionantes aniónicos ejemplares incluyen, pero sin limitación, alquil aril sulfonatos de metales alcalinos, alquil sulfatos de metales alcalinos, los ésteres de alquilo sulfonados, p. ej., dodecibencenosulfonato, butilnaftalenosulfonato disecundario de sodio, lauril sulfato de sodio, disulfonato de éster dodecildifenílico disódico, n-octadecilsulfosuccinamato disódico, dioctilsulfosuccinato de sodio y similares. Los emulsionantes catiónicos ejemplares incluyen, pero sin limitación, aminas, p. ej., mono-, di- y poliaminas alifáticas derivadas de ácidos grasos y colofónicos; y sales de amonio cuaternario, p. ej., sales de dialquildimetil y alquiltrimetil amonio, cloruros de alquilbencildimetil amonio y haluros de alquilpiridinio.

Los emulsionantes anfóteros ejemplares incluyen, pero sin limitación, derivados de imidazolina, tales como lauroanfodiacetato disódico, cocoanfodiacetato disódico, cocoanfoacetato de sodio, cocoanfopropionato de sodio, lauroanfocetato de sodio, cocoanfodipropionato disódico, ácido cocoanfodipropiónico, capriloanfocarboxilato de sodio, cocoanfodihidroxiopropilsulfonato de sodio, carpriloanfodihidroxiopropilsulfonato de sodio y similares; alquilbetaínas, tales como lauramidopropilbetaínas, cocodimetilbetaína, oleamidopropilbetaína y similares; sultaínas, tales como hidroxipropilsultaína de éter alquílico, cocamidopropilhidroxilsultaína y similares; dihidroxietilglicinatos, tales como glicinato de dihidroxietilo y sebo y similares; y aminopropionatos, tales como lauriminodipropionato de sodio y similares.

En un modo de realización, el emulsionante es de tipo no iónico, de tipo aniónico, de tipo catiónico, de tipo anfótero o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el emulsionante es de tipo no iónico, de tipo aniónico, de tipo anfótero o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el emulsionante contiene un sulfonato, un sulfato, un etoxilato de alquilfenol o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el emulsionante de sulfonato es dodecibencenosulfonato de sodio, butilnaftalenosulfonato disecundario de sodio, cocoanfodihidroxiopropilsulfonato de sodio, carpriloanfodihidroxiopropilsulfonato de sodio o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, el emulsionante de sulfato es lauril sulfato de sodio. En otro modo de realización, el emulsionante de etoxilato de alquilfenol es etoxilato de nonilfenol.

En otro modo de realización, cuando se prepara un tensioactivo copolímero por polimerización en emulsión, la cantidad de emulsionante usada es desde aproximadamente el 0,2 % hasta aproximadamente el 10 % en peso basado en el peso total de la emulsión. En otro modo de realización, cuando se prepara un tensioactivo copolímero por polimerización en emulsión, la cantidad de emulsionante usada es desde aproximadamente el 0,5 % hasta aproximadamente el 10 % en peso basado en el peso total de la emulsión. En otro modo de realización, cuando se prepara un tensioactivo copolímero por polimerización en emulsión, la cantidad de emulsionante usada es desde aproximadamente el 0,5 % hasta aproximadamente el 4,0 % en peso basado en el peso total de la emulsión.

En un modo de realización, un tensioactivo copolímero tiene un peso molecular promedio en número de desde aproximadamente 400 Dalton hasta aproximadamente 500.000 Dalton. En otro modo de realización, el peso molecular promedio en número de un tensioactivo copolímero es desde aproximadamente 400 hasta aproximadamente 200.000 Dalton. En otro modo de realización, el peso molecular promedio en número de un tensioactivo copolímero es desde aproximadamente 1.200 hasta aproximadamente 200.000 Dalton.

En otro modo de realización, la invención se refiere a un procedimiento de dispersión de pigmentos coloreados en una fase acuosa usando un copolímero. En un modo de realización, el copolímero es al menos un tensioactivo copolímero de la invención, como se describe en detalle anteriormente. En otro modo de realización, el copolímero es al menos un copolímero HASC conocido en la técnica, opcionalmente presente en una emulsión (es decir, un HASE), tal como los divulgados en las patentes de EE. UU. N.º 4.138.381, 4.421.902, 4.423.199, 4.432.881,

4.529.773, 4.569.965, 4.600.761, 4.616.074, 4.892.916 y similares. En otro modo de realización, se usan una pluralidad de copolímeros; el menos uno es un tensioactivo copolímero de la invención y al menos uno es un copolímero HASC conocido en la técnica. En otro modo de realización, el copolímero se selecciona de entre un tensioactivo copolímero, un copolímero HASC convencional o una mezcla de los mismos.

- 5 En otro modo de realización, el tensioactivo copolímero es un monohidrófobo, es decir, contiene un único grupo hidrófobo por cadena polimérica. En otro modo de realización, el tensioactivo copolímero contiene una pluralidad (es decir, dos o más) de hidrófobos o es un multihidrófobo, es decir, contiene varios grupos hidrófobos, cada uno de los cuales pueden ser iguales o diferentes, por cadena polimérica. En otro modo de realización, el tensioactivo copolímero es un dihidrófobo y contiene dos grupos hidrófilos, que pueden ser iguales o diferentes, por cadena polimérica. Los copolímeros solubles/hinchables de álcalis modificados de forma hidrófoba convencionales (es decir, HASC) divulgados anteriormente son tensioactivos de este tipo. También son ejemplos de estos tensioactivos copolímeros otros copolímeros solubles/hinchables modificados de forma hidrófoba disponibles comercialmente o divulgados en las patentes de EE. UU. mencionadas en el párrafo anterior.

- 15 Los tensioactivos copolímeros también se pueden usar en combinación con otros polímeros solubles en agua, incluidos, pero sin limitación, poli(ácidos carboxílicos), copolímeros que comprenden monómeros que contienen un ácido carboxílico, polímeros en emulsión solubles de álcalis, derivados de celulosa, sales de poli(ácidos acrílicos), sales de copolímeros que comprenden monómeros que contienen un ácido acrílico, polivinilpirrolidona y copolímeros que comprenden monómero de vinilpirrolidona. En otro modo de realización, el polímero soluble en agua es una sale de un poli(ácido acrílico), una sal de un copolímero que comprende un monómero que contiene un ácido acrílico o una mezcla de los mismos. Con estos tensioactivos copolímeros también se pueden usar emulsionantes o tensioactivos convencionales, es decir, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y mezclas de los mismos. En un modo de realización, un tensioactivo convencional está ausente. En otro modo de realización, el tensioactivo convencional es al menos un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero o una mezcla de los mismos. En otro modo de realización, solamente hay una pequeña cantidad de un(os) tensioactivo(s) presente, es decir, una cantidad tal que la viscosidad de bajo cizallamiento de una pintura de látex a la que se le añade una composición colorante de la invención después de la adición del/de los tensioactivo(s) convencional(es) a esa composición colorante permanece sustancialmente sin cambios en comparación con la viscosidad de bajo cizallamiento de la pintura de látex a la que se le añade la composición colorante (sin tensioactivo(s) convencional(es)).

- 20 Los disolventes oxigenados, p. ej., etilenglicol, propilenglicol, glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y muchos otros glicoles tales como los enumerados en la Kirk-Othmer Encyc. of Chem. Technol., 3ª ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1980, vol. 13, págs. 933-971, y/o glicoles poliméricos de bajo peso molecular, tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y similares con un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 1.000 Dalton, pueden afectar a las propiedades de secado de las composiciones colorantes de la invención. En las composiciones colorantes de la invención puede estar presente al menos uno de estos disolventes oxigenados y/o glicoles poliméricos de bajo peso molecular, pero su uso es opcional.

Otro modo de realización de la presente invención se refiere a una composición colorante en la que se dispersa al menos un pigmento en agua con un tensioactivo copolímero de la invención y/o un copolímero HASC convencional. Otro modo de realización de la presente invención se refiere a una composición colorante que comprende:

- 40 (a) al menos un tensioactivo copolímero de la invención,
 (b) agua,
 (c) al menos un pigmento,
 (d) opcionalmente, un disolvente oxigenado,
 (e) opcionalmente, un polímero de bajo peso molecular promedio en número, tal como polietilenglicol o polipropilenglicol, cada uno con un peso molecular promedio en número inferior a 1.000 Dalton, como disolvente relativamente no volátil, y
 45 (f) opcionalmente, un tensioactivo convencional, tal como un tensioactivo aniónico, catiónico, no iónico o anfótero, o mezclas de tales tensioactivos.

Otro modo de realización de la presente invención se refiere a una composición colorante que comprende:

- 50 (a) un material seleccionado de entre un tensioactivo copolímero, un copolímero HASC convencional o una mezcla de los mismos,
 (b) agua,
 (c) al menos un pigmento,
 (d) opcionalmente, un disolvente oxigenado,

(e) opcionalmente, un polímero de bajo peso molecular promedio en número, tal como polietilenglicol o polipropilenglicol, cada uno con un peso molecular promedio en número inferior a 1.000 Dalton, como disolvente relativamente no volátil, y

5 (f) opcionalmente, un tensioactivo convencional, tal como un tensioactivo aniónico, catiónico, no iónico o anfótero, o mezclas de tales tensioactivos.

El tensioactivo opcional de (f) en cada uno de los dos modos de realización anteriores puede ser cualquiera de las clases o especies de emulsionantes aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros convencionales descritos anteriormente en el presente documento. En otro modo de realización, el tensioactivo convencional opcional de (f) puede ser cualquiera de las clases o especies de emulsionantes aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros convencionales descritos anteriormente en el presente documento.

Otro modo de realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición colorante que comprende mezclar un tensioactivo copolímero de la invención, agua y al menos un pigmento, donde el pigmento es un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico o una mezcla de los mismos.

15 Otro modo de realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición colorante que comprende mezclar un material seleccionado de entre un tensioactivo copolímero, un copolímero HASC convencional o una mezcla de los mismos; agua y al menos un pigmento, donde el pigmento es un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico o una mezcla de los mismos.

Las composiciones colorantes de la invención son de las llamadas composiciones colorantes de tinte universales, es decir, se pueden usar en una pintura o un recubrimiento de látex a base de agua, asó como en una pintura o un recubrimiento a base de disolvente. Como saben los expertos en la técnica, las pinturas a base de disolvente incluyen las que contienen resinas alquídicas, resinas amínicas, poliuretanos, poliuretanos modificados con aceites, resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas acrílicas a base de disolvente, resinas de poliéster aceites secantes y similares.

25 Cada pigmento coloreado incluido en una composición colorante de la invención puede ser un pigmento orgánico o un pigmento inorgánico; los pigmentos de este tipo son bien conocidos en la técnica. Los pigmentos orgánicos incluyen azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, amarillo de monoarilida, amarillo de diarilida, amarillo de bencimidazolona, amarillo heterocíclico, naranja de DAN, magenta de quinacridona, violeta de quinacridona, rojos orgánicos, incluidos rojos de azo metalizados y rojos de azo no metalizados, y similares. Los rojos de azo ejemplares incluyen litoles, rubina de litol, rojo de toluidina, rojo de naftol y rojo de quinacridona. Los rojos de azo metalizados son sales que contienen cationes metálicos, tales como sales de bario o calcio de rojos de azo, p. ej., rubina de litol cálcica y rojo de litol bórico. Los rojos de azo no metalizados no tiene, sustancialmente, cationes metálicos. Los pigmentos inorgánicos incluyen blanco de dióxido de titanio, negro de carbón, negro de humo, óxido de hierro negro, óxido de hierro amarillo, óxido de hierro marrón, óxido de hierro rojo y similares.

35 Los tensioactivos convencionales y polímeros solubles en agua son compatibles con el tensioactivo copolímero incorporado en una composición colorante de la invención. En la medida en que el tensioactivo copolímero cambia algunas características de una composición colorante de la invención, tales como la compatibilidad de la composición colorante con la base de tinte, el perfil de reología de la composición colorante y/o la tensión superficial de la composición colorante, como saben los expertos en la técnica, se puede incluir una pequeña cantidad de un(os) tensioactivo(s) convencional(es) y/o un(os) polímero(s) soluble(s) en agua, p. ej., un polímero que contenga grupos carboxílicos, para ajustar las propiedades de la composición colorante.

45 Los colorantes convencionales usados para teñir las pinturas o los recubrimientos de látex contienen uno o más pigmentos dispersados y/o estabilizados con tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales. Típicamente, estos tensioactivos consisten en una "cabeza hidrófoba" y una "cola hidrófila". Para las pinturas de látex que usan modificadores de la reología asociativos y se tiñen con estos colorantes, las cabeza hidrófobas de los tensioactivos que derivan del/de los colorante(s) puede(n) (1) asociarse con partículas de látex, compitiendo de este modo con los modificadores de la reología asociativos por la superficie de la partícula de látex y (2) interactuar con los hidrófobos del/de los espesante(s) que forman puentes con la porción de cadena de estos espesantes. Si las colas hidrófilas penden dentro de la fase acuosa, las redes físicamente reticuladas de las pintura de látex tienden a romperse, lo que da lugar a una disminución significativa de la viscosidad de bajo cizallamiento.

50 En un modo de realización, los tensioactivos copolímeros de la invención son multifuncionales, p. ej., contienen cabeza multihidrófobas y/o colas multihidrófilas. El/los hidrófobo(s) de la cadena de tensioactivo copolímero se pueden asociar con pigmentos orgánicos y los electrolitos de la neutralización de los grupos de ácido carboxílico pueden interacciones con pigmentos inorgánicos. A través de una selección juiciosa de los hidrófobos y/o los monómeros de la cadena copolimérica, que resulta familiar para los expertos en la técnica y, como mucho, requiere únicamente una mínima experimentación de rutina, el tensioactivo copolímero debería poder emulsionar pigmentos tanto orgánicos como inorgánicos en otro modo de realización. De forma deseable, la incorporación del tensioactivo copolímero de la presente invención en una composición colorante puede reducir significativamente la cantidad de tensioactivo(s) convencional(es) usada en esas composiciones colorantes o incluso elimina la necesidad de un

tensioactivo convencional en ellas.

Otro modo de realización de la presente invención se refiere a una pintura, que puede ser una pintura de látex o una pintura a base de disolvente, que comprende una base de tinte y una composición colorante de la invención. El tensioactivo copolímero también puede interactuar con partículas de látex y/o con modificadores de la reología asociativos de una base de tinte. Dado que, en un modo de realización, el tensioactivo copolímero es multifuncional y su cadena copolimérica es lo suficientemente larga, el tensioactivo copolímero se puede asociar en varios sitios de su cadena copolimérica con superficies de partículas de látex y con "micelas formadoras de puentes" de espesantes asociativos. Sin desear quedar limitados por la teoría, se cree que los presentes tensioactivos copolímeros no cambian sustancialmente la viscosidad de bajo cizallamiento, p. ej., la viscosidad de Stormer, de pinturas teñidas y conservan sustancialmente la estructura de red de las pinturas de látex. En un modo de realización, la viscosidad de bajo cizallamiento de una pintura teñida con una composición colorante de la invención está en un intervalo de aproximadamente $\pm 10\%$ de la viscosidad de bajo cizallamiento de la base de tinte a partir de la que se formó la pintura. En un modo de realización, la viscosidad de bajo cizallamiento de una pintura teñida con una composición colorante de la invención está en un intervalo de aproximadamente $\pm 5\%$ de la viscosidad de bajo cizallamiento de la base de tinte a partir de la que se formó la pintura. En un modo de realización, la viscosidad de bajo cizallamiento de una pintura teñida con una composición colorante de la invención está en un intervalo de aproximadamente $\pm 3\%$ de la viscosidad de bajo cizallamiento de la base de tinte a partir de la que se formó la pintura.

Otra ventaja del presente tensioactivo copolímero es la facilidad con que se puede controlar la reología de una composición colorante de la invención sin provocar un impacto sustancial en el perfil de reología, p. ej., la viscosidad ICI, de una base de tinte. Por lo tanto, las excelentes propiedades de flujo y nivelación que imparten los HEUR a las pinturas de látex que los contienen no deberían verse afectadas. Además, el tensioactivo copolímero de la invención puede tener un impacto mínimo sobre el brillo de una base de tinte. Muchos colorantes comerciales incluyen silicatos para ajustar la viscosidad del colorante. Sin embargo, los silicatos también pueden reducir la viscosidad de alto cizallamiento de las pinturas de látex que contienen espesantes asociativos o no asociativos, porque los colorantes de este tipo diluyen los espesantes usados en la base de tinte y la viscosidad de alto cizallamiento de la base de tinte depende en gran medida de la cantidad de espesante(s) presente(s). Asimismo, los silicatos del colorante pueden reducir el brillo de una base de tinte a la que se le añade dicho colorante. Sin embargo, en composiciones colorantes que incluyen un tensioactivo copolímero de la invención como dispersante de pigmentos coloreados, la composición colorante debería tener poca influencia sobre el nivel de brillo y/o la viscosidad de alto cizallamiento de la base de tinte. En un modo de realización, la viscosidad de alto cizallamiento de una pintura teñida con una composición colorante de la invención está en un intervalo de aproximadamente $\pm 10\%$ de la viscosidad de alto cizallamiento de la base de tinte a partir de la que se formó la pintura.

Otra ventaja del presente tensioactivo copolímero es su influencia mínima sobre las propiedades de flujo/nivelación de una pintura de la invención, que contiene una composición colorante de la invención. En un modo de realización, una pintura de la invención tiene una puntuación de flujo/nivel, medida a 25 °C de acuerdo con la norma D4062-99 de la ASTM, de al menos 8 en una escala de desde 1 hasta 10, siendo 10 las mejores características de flujo/nivel. En otro modo de realización, una pintura de la invención tiene una puntuación de flujo/nivel, medida de la misma manera, de aproximadamente 9. En otro modo de realización, una pintura de la invención tiene una puntuación de flujo/nivel, medida de la misma manera, de aproximadamente 10. En otro modo de realización, una pintura de la invención tiene una puntuación de flujo/nivel, medida de la misma manera, de 10.

Otro modo de realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una pintura que comprende mezclar una base de tinte con una composición colorante de la invención.

Ejemplos

Como se destaca anteriormente, los tensioactivos copolímeros de la invención imparten un comportamiento ventajoso, p. ej., a recubrimientos tales como la pintura de látex, que comprenden un tensioactivo copolímero de la invención y composiciones colorantes en las que se dispersa al menos un pigmento con un tensioactivo copolímero de la invención.

Los ejemplos siguientes ilustran adicionalmente determinados modos de realización de la presente invención. Estos ejemplos se proporcionan exclusivamente con fines ilustrativos y no limitan en modo alguno el alcance de la presente invención. Cabe destacar que, debido al redondeo, la suma de las cantidades de cada ingrediente presente pueden no ser igual al total en todos los casos.

Ejemplo 1: Preparación del tensioactivo copolímero (1)

Se lleva a cabo la reacción de polimerización en emulsión en un matraz de cuatro bocas de aproximadamente 4 l (1 galón estadounidense) de capacidad con puga de nitrógeno. El matraz de reacción está equipado con un condensador, un termómetro, un agitador y una bomba de alimentación. Se sumerge el matraz en un baño de agua de temperatura controlada mantenido a una temperatura constante en el intervalo de aproximadamente $\pm 0,1$ °C del punto fijado. La tabla 1 muestra los ingredientes usados para el tensioactivo copolímero y en su preparación:

Tabla 1: Ingredientes para la preparación del tensioactivo copolímero (1)

Componente	Partes (en peso)
Carga inicial en el reactor	
Agua desionizada	47,2
Persulfato de éter nonilfenílico de amonio (CO 436)	0,1
Emulsión de monómero	
Agua desionizada	12,1
Etoxilato de nonilfenol (CO 630)	1,3
Ácido metacrílico	11,8
Acetato de vinilo	10,8
Acrilato de butilo	6,7
Poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo	0,4
Ftalato de dialilo	0,03
Solución iniciadora 1	
Persulfato de amonio	0,1
Agua desionizada	2,0
Solución iniciadora 2	
Persulfato de amonio	0,1
Agua desionizada	3,1
Persulfato de éter nonilfenílico de amonio	0,2
Aclarado	
Agua desionizada	4,0
Total	99,93

5 Se cargaron agua desionizada y el tensioactivo de persulfato de éter nonilfenílico de amonio (CO 436, obtenido de Rhodia Inc. (Cranbury, NJ)) en el matraz de reacción y se calentaron sus contenidos hasta 80 °C. A 80 °C, se cargó el 6 % de la emulsión de monómero, que contenía el tensioactivo de etoxilato de nonilfenol, que comprendía 9 moles de óxido de etileno por mol de tensioactivo (CO 630, obtenido de Rhodia Inc.) en el matraz de reacción y se mantuvo durante 10 minutos. A continuación, se cargó la solución iniciadora 1 en el matraz de reacción y se mantuvo durante 15 minutos. Después, se introdujeron en el matraz de reacción la solución iniciadora 2 y el resto de la emulsión de monómero durante un periodo de desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 4,5 horas. Una vez completada la introducción, se aclaró o se purgó la línea de alimentación con agua; el agua de aclarado también entró en el matraz de reacción. La temperatura del matraz de reacción se mantuvo a 80-85 °C durante una hora después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 25 °C y se recuperó el producto de tensioactivo copolímero, en forma de un látex o emulsión. El tensioactivo copolímero tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 100.000 Dalton.

15 Se observó que, tras la adición de una base, tal como amoníaco o hidróxido de sodio, el tensioactivo copolímero del látex se disolvía en la fase acuosa, lo que indica que el látex que contiene este tensioactivo copolímero es un HASE.

El producto de tensioactivo copolímero se caracterizó como tensioactivo copolímero soluble de álcali monohidrófobo y multihidrófilo.

Ejemplo 2: Preparación del tensioactivo copolímero (2)

20 Los procedimientos y las condiciones de este ejemplo fueron las mismas que en el ejemplo 1, excepto porque la tabla 2 muestra los ingredientes usados para el tensioactivo copolímero y en su preparación:

Tabla 2: Ingredientes para la preparación del tensioactivo copolímero (2)

Componente	Partes (en peso)
Carga inicial en el reactor	
Agua desionizada	46,4
Persulfato de éter nonilfenílico de amonio	0,1
Emulsión de monómero	
Agua desionizada	13,9
Persulfato de éter nonilfenílico de amonio	0,5
Tensioactivo mixto (ABEX 2020)	1,2
Ácido metacrílico	9,6
Acetato de vinilo	8,5
Acrilato de butilo	3,6
Metacrilato de etilo	5,3
Poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo	2,9
Diacrilato de etilenglicol	0,03
Solución iniciadora 1	
Persulfato de amonio	0,06
Agua desionizada	2,6
Solución iniciadora 2	
Persulfato de amonio	0,07
Agua desionizada	3,0
Persulfato de éter nonilfenílico de amonio	0,13
Tensioactivo mixto (ABEX 2020)	0,3
Aclarado	
Agua desionizada	1,8
Total	100,0

5 El tensioactivo mixto ABEX 2020 usado era una formulación comercial obtenida de Rhodia Inc. y se cree que comprende una mezcla de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico. El producto de tensioactivo copolímero se caracterizó como tensioactivo copolímero soluble de álcali modificado multihidrófobo.

Ejemplo 3: Preparación del tensioactivo copolímero (3)

Los procedimientos y las condiciones de este ejemplo fueron las mismas que en el ejemplo 1, excepto por que la tabla 3 muestra los ingredientes usados para el tensioactivo copolímero y en su preparación:

Tabla 3: Ingredientes para la preparación del tensioactivo copolímero (3)

Componente	Partes (en peso)
Carga inicial en el reactor	
Agua desionizada	49,4
Persulfato de éter nonilfenílico de amonio	0,1
Emulsión de monómero	
Agua desionizada	13,9
Persulfato de éter nonilfenílico de amonio	0,4
Tensioactivo mixto (ABEX 2020)	1,2
Ácido metacrílico	9,8
Acetato de vinilo	9,8
Metacrilato de etilo	9,8
Poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo	0,6
Solución iniciadora 1	
Persulfato de amonio	0,03
Agua desionizada	0,7
Solución iniciadora 2	
Persulfato de amonio	0,04
Agua desionizada	2,0
Persulfato de éter nonilfenílico de amonio	0,14
Tensioactivo mixto (ABEX 2020)	0,3
Aclarado	
Agua desionizada	1,5
Total	99,71

Ejemplo 4: Preparación del tensioactivo copolímero (4)

5 Los procedimientos y las condiciones de este ejemplo fueron las mismas que en el ejemplo 1, excepto por que se reemplazó el poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo con 1,2 partes de poli(etilenoxi) metacrilato de behenilo.

Ejemplo de referencia 5: Preparación del tensioactivo copolímero (5)

Los procedimientos y las condiciones de este ejemplo fueron las mismas que en el ejemplo 2, excepto por que se reemplazó el poli(etilenoxi) metacrilato de triestirilfenilo con poli(etilenoxi) acrilato de decilo.

Ejemplo de referencia 6: Preparación del tensioactivo copolímero (6)

10 En este ejemplo, se usaron una pluralidad de hidrófobos. Los procedimientos y las condiciones de este ejemplo fueron las mismas que en el ejemplo 3, excepto por que los monómeros de la emulsión monomérica eran los siguientes:

10 partes de ácido metacrílico,

9,2 partes de acetato de vinilo,

15 9,2 partes metacrilato de etilo,

1,9 partes de poli(etileno) acrilato de decilo y

0,18 partes de poli(etileno) metacrilato de behenilo.

Ejemplo 7: Preparación del tensioactivo copolímero (7)

5 En este ejemplo, se usaron una pluralidad de hidrófobos. Los procedimientos y las condiciones de este ejemplo fueron las mismas que en el ejemplo 3, excepto por que los monómeros de la emulsión monomérica eran los siguientes:

12 partes de ácido metacrílico,

9 partes de acetato de vinilo,

9 partes metacrilato de etilo,

10 1,6 partes de poli(etileno) metacrilato de triestirilfenilo y

0,21 partes de poli(etileno) metacrilato de behenilo.

Ejemplo 8: Preparación del tensioactivo copolímero (8)

15 En este ejemplo, se usaron dos fases y se suministró un monómero tensioactivo durante la segunda fase. Los procedimientos y las condiciones de este ejemplo fueron los mismos que en el ejemplo 7, excepto por que el monómero tensioactivo eran 1,03 partes de poli(etileno) metacrilato de triestirilfenilo y que el poli(etileno) metacrilato de triestirilfenilo se añadió a la emulsión de monómero una vez se había añadido aproximadamente la mitad de la emulsión de monómero al matraz de reacción.

En la figura 1 se proporciona un espectro de infrarrojo del tensioactivo copolímero de este ejemplo.

Ejemplo 9: Composición colorante de magenta y rojo orgánico (1)

20 Se preparó una composición colorante que comprendía magenta, rojo orgánico y un tensioactivo copolímero de la invención. El tensioactivo copolímero que se usó se describe en el ejemplo 3. Se añadió a la dispersión en la forma de látex en la que se preparó en el ejemplo 3. La tabla 4 muestra los ingredientes usados en la composición colorante de magenta y rojo orgánico.

Tabla 4: Composición colorante de magenta y rojo orgánico (1)

Componente	Partes (en peso)
Agua	76,7
Tensioactivo copolímero del ejemplo 3	7,6
Hidróxido de sodio (solución acuosa al 50 %)	1,0
Desespumante (L475)	0,6
Conservante (NUOSEPT 95)	0,3
Magenta	12,6
Rojo orgánico	1,3
Total:	100

25 El desespumante convencional usado, DREWPLUS L475, se obtuvo de Ashland Specialty Chemical Co. (Columbus, OH). El conservante convencional usado, NUOSEPT 95, se obtuvo de Creanova Inc. (Wayne, NJ).

30 La composición colorante se preparó como sigue. A un vaso de precipitados de acero inoxidable de 1 l equipado con un agitador que agitaba con agitación lenta a aproximadamente 500 rpm, se le añadió en el siguiente orden: agua, emulsión de tensioactivo copolímero del ejemplo 3 y solución de hidróxido de sodio. Cuando la solución se volvió transparente, se le añadieron el desespumante L-475 y el conservante NUOSEPT 95 y se siguió mezclando a aproximadamente 500 rpm durante 10 minutos. Se aumentó la velocidad de mezclado hasta aproximadamente 1.000 rpm, después se añadieron los pigmentos en polvo, es decir, magenta y rojo orgánico. Una vez completada la adición de los pigmentos, se aumentó la velocidad de mezclado hasta aproximadamente de 2.500 rpm y se siguió
35 mezclando durante aproximadamente 45 minutos a esa velocidad hasta que la mezcla se mostró como una dispersión homogénea. Después, se procesó la mezcla a través de un molino de arena (modelo L-3-J, Chicago

Boiler Co., Buffalo Grove, IL) usando perlas de vidrio de 1,00 mm de diámetro como medio de molienda.

La composición colorante (1) se comportó de forma satisfactoria. Este ejemplo demuestra, p. ej., que un tensioactivo copolímero de la invención era un dispersante y estabilizante eficaz para los pigmentos orgánicas, tales como el magenta y el rojo orgánico del ejemplo.

5 **Ejemplo 10: Composición colorante blanca (2)**

Se preparó una composición colorante que comprendía un pigmento blanco y un tensioactivo copolímero de la invención. El tensioactivo copolímero que se usó se describe en el ejemplo 3. Se añadió a la dispersión en la forma de látex en la que se preparó en el ejemplo 3. La tabla 5 muestra los ingredientes usados en la composición colorante blanca.

10 Tabla 5: Composición colorante de blanco de dióxido de titanio (2)

Componente	Partes (en peso)
Agua	23,8
Tensioactivo copolímero del ejemplo 3	4,9
Polietilenglicol 400	2,6
Hidróxido de sodio (solución acuosa al 50 %)	0,4
Desespumante (L475)	0,7
Conservante (NUOSEPT 95)	0,3
Dióxido de titanio	67,3
Total:	100

El disolvente de polietilenglicol 400, es decir, un disolvente de etilenglicol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 400 Dalton, se usó como componente de la composición colorante (2).

15 La composición colorante blanca se preparó por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 9 excepto por que se omitió el procesamiento a través del molino de arena y, por supuesto, que se usó un pigmento diferente.

La composición colorante (2) se comportó de forma satisfactoria. Este ejemplo demuestra, p. ej., que un tensioactivo copolímero de la invención era un dispersante y un estabilizante eficaz para un pigmento inorgánico, tal como el dióxido de titanio.

Ejemplo 11: Composición colorante (3)

20 Se preparó una composición colorante que comprendía un tensioactivo copolímero de la invención, usado en combinación con un alcoxilato copolímero y una sal de un copolímero soluble en agua. Se preparó la composición colorante por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 9, excepto por que también se añadieron a la composición colorante 0,75 partes de la sal de sodio del copolímero que contenía ácido acrílico disponible comercialmente BYK 155 (obtenido de BYK-Chemie USA Inc.; Wallingford, CT) y 1,5 partes del alcoxilato copolímero SOLSPERSE 27000 (obtenido de Avecia Inc., Wilmington, DE).

25 La composición colorante (3) se comportó de forma satisfactoria. Este ejemplo demuestra, p. ej., que las composiciones colorantes de la invención, que comprenden tensioactivo copolímero de la invención, pueden comprender además un polímero o polímeros solubles en agua convencionales.

Ejemplo 12: Composición colorante amarilla (4)

30 Se preparó una composición colorante que comprendía un pigmento amarillo y un tensioactivo copolímero de la invención, usado en combinación con un tensioactivo convencional. El tensioactivo copolímero que se usó se describe en el ejemplo 3. Se añadió a la dispersión en la forma de látex en la que se preparó en el ejemplo 3. La tabla 6 muestra los ingredientes usados en la composición colorante amarilla.

35

Tabla 6: Composición colorante de óxido de hierro amarillo (4)

Componente	Partes (en peso)
Agua	36,7
Tensioactivo copolímero del ejemplo 3	4,4
Solución de tensioactivo aniónico (BYK 190, solución acuosa al 40 % en sólidos)	3
Polietilenglicol 400	5
Hidróxido de sodio (solución acuosa al 50 %)	0,5
Desespumante (L475)	0,6
Conservante (NUOSEPT 95)	0,3
Óxido de hierro amarillo	49,5
Total:	100

El tensioactivo aniónico convencional BYK 190, usado como solución acuosa al 40 % en sólidos, se obtuvo de BYK-Chemie USA Inc.

- 5 La composición colorante amarilla se preparó por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 10 excepto por que, por supuesto, se usó un pigmento diferente.

La composición colorante (4) se comportó de forma satisfactoria. Este ejemplo demuestra, p. ej., que las composiciones colorantes de la invención, que comprenden un tensioactivo copolímero de la invención, pueden comprender además un tensioactivo o tensioactivo convencionales.

10 **Ejemplo 13: Base de pintura de látex acrílica que contiene HEUR.**

En la tabla 7 se muestra la formulación para un látex a base de tinte de semibrillo acrílico, es decir, una pintura a base de látex o un látex sin teñir, que comprende HEUR.

Tabla 7: Pintura de látex de semibrillo acrílica

Componente	Partes (en peso)
Agua	18
Propilenglicol	4
Hidroxietilcelulosa	0,5
Dispersante (TAMOL 681)	0,75
Carbonato de calcio	20
Desespumante (FOAMASTER PL)	0,1
Conservante (NUOSEPT 95)	2
Tensioactivo (TRITON X-100)	0,5
Propilenglicol	1
Éster de alcohol (TEXANOL)	2,5
Amoníaco	0,25
Aglutinante de látex acrílico (SG-10M)	59

(continuación)

Componente	Partes (en peso)
Aditivo de reología (RM-2020)	3,5
Aditivo de reología (RM-825)	1,06
Agua	6,8
ISOPAR L	1
Desespumante (FOAMASTER PL)	0,75

5 La hidroxietilcelulosa usada, NATROSOL Plus 250 MBR, se obtuvo de Hercules Inc. (Wilmington, DE). El dispersante copolímero hidrófobo convencional usado, TAMOL 681, se obtuvo de Rohm & Haas (Philadelphia, PA). El desespumante convencional usado, FOAMASTER PL, se obtuvo de Cognis Corp. (Cincinnati, OH). El tensioactivo a base de polietilenglicol convencional usado, TRITON X-100, se obtuvo de Union Carbide/Dow Chemical Co. (Danbury, CT). El éster de alcohol convencional usado, TEXANOL, que se cree que consiste esencialmente en monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3,-pentanodiol, se obtuvo de Eastman (Kingsport, TN). El aglutinante de látex acrílico usado, SG-10M, y los aditivos de reología usados, RM-2020 y RM-825, se obtuvieron de Rohm & Haas.

10 La base de tinte se preparó como sigue. A un vaso de precipitados de acero inoxidable de 1 l, equipado con un agitador que agitaba con agitación lenta a aproximadamente 500 rpm, se le añadieron las cantidades indicadas de los siete primeros ingredientes de la tabla 7, es decir, agua, propilenglicol, hidroxietilcelulosa, dispersante, carbonato de calcio, desespumante y conservante. Se aumentó la velocidad de mezclado hasta aproximadamente 2.000 rpm durante aproximadamente 10 minutos, que, sin desear quedar limitados por la teoría, se cree que muele los componentes. A continuación, se redujo la velocidad de mezclado hasta aproximadamente 500 rpm y se añadieron las cantidades indicadas del resto de los ingredientes de la tabla 7, es decir, tensioactivo, propilenglicol, éster de alcohol, amoníaco, aglutinante de látex acrílico SG-10M, aditivo de reología RM-2020, aditivo de reología RM-825, agua, ISOPAR L y desespumante, en el orden dado en la tabla. Una vez completada la adición, se aumentó la velocidad de mezclado hasta aproximadamente de 1.000 rpm y se siguió mezclando durante aproximadamente 10 minutos a esa velocidad.

15 La pintura a base de látex tenía una viscosidad de Stormer, medida a 25 °C, de 95 unidades de Krebs. La viscosidad de Stormer se determinó de acuerdo con la norma D562-01 de la ASTM, "Procedimiento de prueba normalizado de la consistencia de pinturas con medida de la viscosidad en unidades de Krebs (UK) usando un viscosímetro de tipo Stormer" ("*Standard Test Method for Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Using a Stormer-Type Viscometer*"), usando un viscosímetro Brookfield modelo KU-1 obtenido de BYK-Gardner USA (Rivers Park II, MD).

20 La pintura a base de látex tenía una viscosidad ICI, medida a 25 °C, de 1,1 poises. La viscosidad ICI se determinó de acuerdo con la norma D4287-00 de la ASTM, "Procedimiento de prueba normalizado de la viscosidad de alto cizallamiento usando un viscosímetro de cono/placa" ("*Standard Test Method for High-Shear Viscosity Using a Cone/Plate Viscometer*") usando un viscosímetro de ICI digital de cono/placa modelo CAP 1000 (obtenido de BYK-Gardner USA),.

25 La pintura a base de látex tenía una puntuación de flujo/nivel, medida a 25 °C, de 10, en una escala de desde 1 hasta 10, siendo 10 las mejores características de flujo/nivel. Se determinaron las características de flujo/nivel a partir de las pruebas de impresión de acuerdo con la norma D4062-99 de la ASTM, "Procedimiento de prueba normalizado de la nivelación de pinturas por el procedimiento de pruebas de impresión" ("*Standard Test Method for Leveling of Paints by Draw-Down Method*"). Para estas pruebas se usaron una hoja de prueba de nivelación de Leneta (LTB-2) y los soportes para pruebas de impresión de Leneta (formulario 18B), obtenidos ambos de Leneta Company (Mahwah, NJ). Las pruebas de impresión se evaluaron visualmente y se les asignó una puntuación de 1 a 10, como se especifica en la ASTM D4062.

El látex sin teñir del ejemplo 13 se usa en el siguiente ejemplo, donde se mezclan con él composiciones colorantes.

Ejemplo 14: Pinturas de látex acrílicas teñidas con composiciones colorantes de la invención

45 Se tiñeron alícuotas de la base sin teñir descrita en el ejemplo 13 con composiciones colorantes de la invención mezclando aproximadamente 355 ml (aproximadamente 12 onzas líquidas) de cada colorante y aproximadamente 3,43 l (aproximadamente 116 onzas líquidas) de la pintura no teñida. También se prepararon pinturas teñidas de

control a partir de la pintura sin teñir del ejemplo 13 mezclando aproximadamente 355 ml (aproximadamente 12 onzas líquidas) de un colorante comercial, que comprende el mismo pigmento, pero solamente tensioactivos convencionales, y aproximadamente 3,43 l (aproximadamente 116 onzas líquidas) de la pintura sin teñir.

- 5 Se midió la viscosidad de Stormer (bajo cizallamiento) y la viscosidad ICI (alto cizallamiento) de cada pintura teñida a 25 °C por los procedimientos descritos en el ejemplo 13. Los cambios en la viscosidad de Stormer y en la viscosidad ICI tras la tinción, es decir, [(viscosidad de la pintura teñida) - (viscosidad de la pintura sin teñir)], en comparación con el control correspondiente, se muestran en las tablas 8 y 9, respectivamente.

Tabla 8: Cambios en la viscosidad de Stormer (UK) de pinturas teñidas en relación con la base sin teñir

Pigmento o pigmentos del colorante	Con composición colorante de la invención que comprende tensioactivo copolímero	Con colorante de control comercial que comprende tensioactivo de la técnica anterior
Óxido de hierro rojo	0	-31
Óxido de hierro amarillo	0 (ejemplo 12)	-31
Blanco de óxido de titanio	0 (ejemplo 10)	-33
Negro de carbón	+2	-29
Magenta y rojo orgánico	-1 (ejemplo 11)	-33
Azul de ftalocianina	+ 1	-24

10 Tabla 9: Cambios en la viscosidad ICI (poise) en pinturas teñidas en relación con la base sin teñir

Pigmento o pigmentos del colorante	Con composición colorante de la invención que comprende tensioactivo copolímero	Con colorante de control comercial que comprende tensioactivo de la técnica anterior
Óxido de hierro rojo	-0,02	-0,36
Óxido de hierro amarillo	-0,05 (ejemplo 12)	-0,34
Blanco de óxido de titanio	-0,06 (ejemplo 10)	-0,41
Negro de carbón	-0,01	-0,42
Magenta y rojo orgánico	-0,06 (ejemplo 11)	-0,43
Azul de ftalocianina	-0,10	-0,13

- 15 Cabe destacar que puede que cada composición colorante de la invención a la que se hace referencia con el número de un ejemplo en las tablas 8 y 9 no sea del lote específico cuya preparación se describe en ese ejemplo; sin embargo, la composición colorante de la invención mezclada con la pintura sin teñir es sustancialmente idéntica a la preparación descrita en el ejemplo indicado. Los colorantes comerciales usados como controles en las tablas 8 y 9 no contienen tensioactivos copolímeros sino que, principalmente, contienen el tensioactivo de la técnica anterior dodecil bencenosulfonato de isopropilamina como dispersante.

Cada pintura de las tablas 8 y 9 teñida con una composición colorante de la invención presentaba una puntuación de flujo/nivel de 10, determinada por el procedimiento descrito en el ejemplo 13.

20 **Ejemplo 15: Pintura a base de disolvente alquídico teñida con una composición colorante de la invención**

En el siguiente ejemplo, se tiño una pintura a base de disolvente sin teñir con una composición colorante de la invención.

- 25 La base sin teñir a base de disolvente usada era un producto comercial: Benjamin Moore & Co. (Montvale, NJ) SATIN IMPERVO® esmalte alquídico de bajo brillo, Ultra Base, C235 4B, Número de lote 304320. Esta base es una base de tinte alquídica de soja que usa isoparafina como disolvente. Se tiñeron aproximadamente 3,43 l (aproximadamente 116 onzas líquidas) de esta base con aproximadamente 355 ml (aproximadamente 12 onzas líquidas) de la composición colorante (1) del ejemplo 9 mezclando los dos líquidos.

5 La pintura a base de disolvente teñida se evaluó para determinar la compatibilidad de color, o "*rub-up*" como se conoce en la técnica de las pinturas. Se usó un aplicador de película de tipo Bird (es decir, una barra de pruebas de impresión) que proporcionó una película de 15,2 cm (6 pulgadas) de ancho de 0,10 cm (0,04 pulgadas) de espesor en húmedo para preparar una prueba de impresión de la pintura teñida sobre una tarjeta de pruebas de impresión (obtenida de Leneta Company). Aproximadamente 10 minutos después de la prueba de impresión, cuando la pintura se volvió espesa, pero no estaba seca, se frotó una parte de la pintura de la tarjeta de pruebas de impresión con un dedo, en el sentido de las agujas del reloj, durante 20 círculos. Una evaluación visual indicó que la zona frotada presentaba sustancialmente el mismo color que la zona no frotada de la tarjeta.

10 Todas las publicaciones y solicitudes de patente se incorporan en el presente documento por referencia en la misma medida que si se indicara específica e individualmente que cada publicación o solicitud de patente se incorpora por referencia.

A menos que se indique lo contrario, todos los valores de porcentajes y partes dados en el presente documento son en peso, es decir, porcentajes en peso (% en peso) y partes en peso.

15 Si bien resulta evidente que la invención divulgada en el presente documento está bien calculada para cumplir los objetivos indicados anteriormente, se apreciará que los expertos en la técnica pueden idear numerosos modos de realización y modificaciones. Se pretende que las reivindicaciones adjuntas cubran todos estos modos de realización y modificaciones, ya que forman parte del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una pintura de látex acuosa, que comprende una mezcla de una base de tinte y una composición colorante que comprende al menos un pigmento, agua y un tensioactivo copolímero que tiene un peso molecular promedio en número de desde aproximadamente 400 Dalton hasta aproximadamente 200.000 Dalton que comprende los siguientes monómeros:
- (a) desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de al menos un anhídrido o ácido carboxílico C₃-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado,
- (b) desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de al menos un monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado y
- (c) desde aproximadamente el 0,01 % hasta aproximadamente el 20 % en peso de al menos un monómero tensioactivo, en la que cada monómero tensioactivo es un éster (met)acrílico de un resto de monoestirilfenilo, diestirilfenilo o triestirilfenilo etoxilado,
- pintura cuya viscosidad de bajo cizallamiento de Stormer está en un intervalo de ± 10 % de la viscosidad de bajo cizallamiento de Stormer de la base de tinte.
2. La pintura de la reivindicación 1, en la que cada uno de dichos monómeros tensioactivos es poli(etilenoxi)(met)acrilato de triestirilfenilo.
3. La pintura de la reivindicación 1 o 2, en la que la pintura comprende además al menos un espesante asociativo.
4. La pintura de la reivindicación 3, en la que el espesante asociativo es un copolímero de bloque de uretano etoxilado modificado de forma hidrófoba no iónico, un poliéter modificado de forma hidrófoba, una emulsión soluble de álcali modificada de forma hidrófoba, un poli(ácido (met)acrílico) modificado de forma hidrófoba, una hidroxietilcelulosa modificada de forma hidrófoba, una poli(acrilamida) modificada de forma hidrófoba o una mezcla de los mismos.
5. La pintura de la reivindicación 1, en la que la viscosidad de bajo cizallamiento de Stormer de la pintura está en un intervalo de ± 5 % de la viscosidad de bajo cizallamiento de Stormer de la base de tinte a partir de la que se formó la pintura.
6. La pintura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la puntuación de flujo/nivel de la pintura, medida a 25 °C de acuerdo con la norma ASTM D4062-99, es de desde 8 hasta aproximadamente 10.
7. Una composición colorante que, mezclada con una base de tinte, forma una pintura de látex acuosa que tiene una viscosidad de bajo cizallamiento de Stormer que está en el intervalo de ± 10 % de la viscosidad de bajo cizallamiento de Stormer de la base de tinte, conteniendo dicha composición colorante al menos un pigmento, agua y un tensioactivo copolímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. La composición colorante de la reivindicación 7, en la que la viscosidad de alto cizallamiento ICI de la pintura está en el intervalo de ± 10 % de la viscosidad de alto cizallamiento viscosity ICI de la base de tinte.
9. La composición colorante de la reivindicación 7, que incluye además al menos un disolvente oxigenado.
10. La composición colorante de la reivindicación 8, en la que el tensioactivo copolímero comprende los siguientes monómeros:
- (a) en la que el al menos un anhídrido o ácido carboxílico C₃-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado es ácido metacrílico, ácido acrílico o una mezcla de los mismos; y
- (b) en la que el al menos un monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado es acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo o una mezcla de los mismos.
11. La composición colorante de la reivindicación 10, en la que el tensioactivo copolímero comprende los siguientes monómeros:
- (a) en la que el al menos un anhídrido o ácido carboxílico C₃-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado es ácido metacrílico,
- (b) en la que un monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado es acetato de vinilo y al menos otro monómero de vinilo C₂-C₁₂ α,β-etilénicamente insaturado es metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo o una mezcla de los mismos.

12. La composición colorante de la reivindicación 7, en la que el tensioactivo copolímero comprende dos monómeros tensioactivos que son iguales o diferentes.
13. La composición colorante de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en la que el resto de poli(etileno) tiene desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 200 unidades de etileno.
- 5 14. Un procedimiento de fabricación de la pintura de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende mezclar la base de tinte y la composición colorante y, opcionalmente, el espesante asociativo.
- 10 15. El procedimiento de la reivindicación 14, que comprende mezclar la base de tinte y la composición colorante que contiene dicho tensioactivo copolímero, agua y dicho al menos un pigmento, en la que dicho al menos un pigmento es uno o más pigmentos orgánicos, uno o más pigmentos inorgánicos o una mezcla de uno o más pigmentos orgánicos y uno o más pigmentos inorgánicos.
16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la composición colorante incluye además al menos un tensioactivo convencional.
17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el tensioactivo convencional es un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfótero o una mezcla de los mismos.
- 15 18. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que la composición colorante incluye además un polímero soluble en agua seleccionado de entre un poli(ácido carboxílico), un copolímero que comprende un monómero que contiene un ácido carboxílico, un polímero en emulsión soluble de álcali, un derivado de celulosa, una sal de un poli(ácido acrílico), una sal de un copolímero que comprende un monómero que contiene un ácido acrílico, polivinilpirrolidona, un copolímero que comprende un monómero de vinilpirrolidona o una mezcla de los mismos.
- 20 19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el polímero soluble en agua es una sal de un poli(ácido acrílico), una sal de un copolímero que comprende un monómero que contiene un ácido acrílico o una mezcla de los mismos.
- 25 20. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, en el que el pigmento inorgánico es blanco de dióxido de titanio, negro de carbón, negro de humo, óxido de hierro negro, óxido de hierro amarillo, óxido de hierro marrón, óxido de hierro rojo o una mezcla de los mismos.
- 30 21. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, en el que el pigmento orgánico es azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, amarillo de monoarilida, amarillo de diarilida, amarillo de bencimidazolona, amarillo hererocíclico, naranja de DAN, magenta de quinacridona, violeta de quinacridona, rojo orgánico o una mezcla de los mismos.
22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que el rojo orgánico es rojo de azo metalizado, un rojo de azo no metalizado o una mezcla de los mismos.

