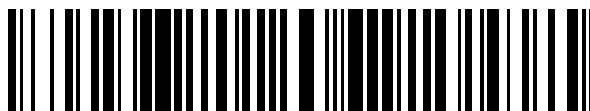


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 628**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

C03C 8/16 (2006.01)

C04B 41/52 (2006.01)

C04B 41/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2012 E 12706496 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2673313**

54 Título: **Dispersantes**

30 Prioridad:

10.02.2011 IT VA20110003

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

04.03.2015

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**FORNARA, DARIO;
NAPPA, ALAN;
VERZOTTI, TAMARA;
PRAMPOLINI, PAOLO;
CRESPI, STEFANO;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 530 628 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**Dispersantes**

5

La presente invención se refiere a compuestos adecuados como dispersantes, adyuvantes de molienda y estabilizantes de dispersión.

10

La invención también se refiere a procesos para preparar estos compuestos y a su uso como dispersantes, adyuvantes de molienda y estabilizantes de dispersión para pigmentos orgánicos e inorgánicos y para rellenos para sistemas orgánicos.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

15

Con el fin de ser capaz de incorporar sólidos en medios líquidos, se necesita fuerza mecánica elevada. Es habitual el uso de dispersantes con el fin de reducir las fuerzas de dispersión y con el fin de reducir al mínimo la entrada total en el sistema de energía necesaria para desflocular los sólidos en partículas y por lo tanto para minimizar el tiempo de dispersión. Los dispersantes de este tipo son sustancias de superficie activa de estructura aniónica, catiónica o neutra. Estas sustancias, en una pequeña cantidad, se añaden ya sea al medio de dispersión o se aplican directamente al sólido. También se sabe que, después de la desfloculación completa de los sólidos aglomerados en partículas primarias, después de la operación de dispersión, también hay casos de re-aglomeración, anulando de ese modo completa o parcialmente el esfuerzo de dispersión. Como consecuencia de la dispersión inadecuada y/o como resultado de la reaglomeración hay efectos no deseados: aumento de la viscosidad en sistemas líquidos, desplazamiento de sombra, pérdidas de brillo en pinturas y revestimientos, y reducción de la resistencia mecánica en plásticos. Diferentes formulaciones de tintas requieren el uso de dispersantes eficaces para distribuir de forma uniforme los pigmentos en un medio orgánico y para minimizar la reaglomeración que se puede producir durante el almacenamiento: la dispersión inadecuada se manifiesta como un aumento de la viscosidad en sistemas líquidos, pérdida del brillo y/o desplazamientos de tono. En particular, en tintas para sistemas inyección de tinta, en particular se necesita una buena dispersión de las partículas de pigmento para asegurar el paso sin impedimentos de las partículas de pigmento a través de las boquillas del cabezal de impresión en la impresora de inyección de tinta, que por lo general tienen solamente unos pocos micrómetros de diámetro. Además, se tiene que evitar la aglomeración de partículas de pigmento y el bloqueo asociado de las boquillas de la impresora en los períodos de espera de la impresora. En aplicaciones especiales, tales como decoración de cerámica mediante impresión por inyección de tinta, las características de los dispersantes son muy exigentes ya que necesitan la estabilización de los pigmentos inorgánicos con peso específico elevado, en formulaciones concentradas que deben tener una viscosidad baja (es decir 8-30 mPa·s) y tamaño de partícula pequeño ($< 1 \mu\text{m}$).

20

25

30

35

40

Hoy en día se usa una multiplicidad de diferentes sustancias como dispersantes para pigmentos y rellenos. Además de compuestos sencillos de bajo peso molecular, tales como lecitina, ácidos grasos y sus sales, y etoxilatos de alquifenol, se usan estructuras complejas como dispersantes. Estos dispersantes se basan principalmente en estructuras poliméricas derivadas de oligo- o poliaminas que reaccionan con poliésteres o poliéteres, o a partir de poliuretanos y poliisocianatos.

45

Muchos dispersantes poliméricos contienen en una parte de la molécula el denominado grupo de anclaje, que se adsorbe sobre los pigmentos a dispersar. En una parte separada espacialmente de la molécula, los dispersantes poliméricos tienen cadenas de polímero que sobresalen a través de las cuales las partículas de pigmento se hacen compatibles con el medio de dispersión, es decir, se estabilizan. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Los dispersantes poliméricos obtenidos por polimerización de forma estadística de monómeros o por polimerización de monómeros alternantes por lo general dan como resultado una mala estabilidad de la dispersión. Las mejoras en la actividad de dispersión se obtienen usando dispersantes de copolímero de injerto.

50

55

Durante un largo período de tiempo se han conocido dispersantes de copolímero de injerto que contienen una estructura principal basada en restos de cadena de poli(alquilen)imina y poliéster derivados de uno o más ácidos hidroxycarboxílicos o lactonas de los mismos. En el documento de patente EP 158 406 y en el documento de patente EP 208 041 se hace uso de polímeros funcionales de amino y amida y oligómeros basados en poliaminas y homo-policaprolactonas, en los que la mayoría de los grupos amino reactivos se han convertido en grupos amida, para proporcionar polímeros y oligómeros que comprenden una mezcla de sal y grupos amida. Los poliésteres no terminan ni contienen un grupo alquilcarbonilo terminal. En este caso, el poliéster se puede obtener por polinización de un ácido hidroxycarboxílico o lactona del mismo en presencia de un ácido alquilcarboxílico como grupo de terminación de la polimerización para dar una cadena de poliéster que tiene solamente un ácido carboxílico libre. Se reivindica que estos dispersantes son particularmente eficaces en más de un medio polar tal como cetonas y ésteres, pero tienen un rendimiento limitado en medio no polar; en

60

65

cualquier caso su solubilidad se ve limitada en cierto modo de forma en particular a temperatura inferior a la temperatura ambiente normal.

5 Los dispersantes informados en la patente de Estados Unidos N° 4.224.212 son los productos de reacción de polietilenimina y un poliéster terminado con un grupo ácido carboxílico, tenido su origen en el poliéster preferente en ácidos hidroxycarboxílicos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono entre el grupo ácido carboxílico y el grupo hidroxilo, por ejemplo a partir de ácido ricinoleico y de ácido 12-hidroxiesteárico. Se reivindica que los dispersantes son eficaces en medio no polar, tal como disolventes alifáticos, sin embargo tienen un rendimiento limitado en medios polares. Se reivindica que las propiedades de tales dispersantes mejoran con la ramificación del grupo alquilenilo de la cadena de poliéster (documento de patente EP 958041) o mediante el uso de grupos de terminación de la polimerización que contienen cadena antipática ramificada (documento de patente US 2003/181544).

15 El documento de patente EP 1911813 y el documento de patente EP 1911815 describen tintas para inyección de tinta no acuosas en las que el porcentaje molar de grupos amida en base al contenido de nitrógeno total del dispersante polimérico es importante para la formulación de una formulación de tinta para inyección de tinta estable.

20 También se han descrito ampliamente dispersantes poliméricos basados en poliisocianatos o poliuretanos, por ejemplo en el documento de patente EP 154 678, documento de patente EP 438 836, documento de patente WO 2004/104064, documento de patente WO 2008/ 070601 y documento de patente WO 2009/148836.

25 Pocas patentes desvelan la combinación de polialquilenimina que reacciona con epóxidos para obtener polialquilenimina hidroxialquilada y que se injerta adicionalmente con otros polímeros. El documento de patente US 2009/0131555 describe un dispersante basado en una polialquilenoxiamina unida a una poli(alquilen inferior)imina mediante un ácido dibásico. Se reivindica que este dispersante es adecuado para dispersar partículas sólidas en medios orgánicos polares y agua. La patente de Estados Unidos N° 7.214.653 desvela productos basados en un copolímero de alquilenóxido de polialquilenimina en el que el polialquilenóxido está constituido como promedio por al menos 2 unidades de repetición de oxialquilenilo (preferentemente oxietileno) que tienen grupos terminales diferentes para modular las características del producto. Los productos de la invención se pueden usar de forma adecuada como aditivos para detergente, como detergentes, como agentes para el tratamiento de agua y como dispersantes.

35 Por último, el documento de patente JP 248029 y el documento de patente JP 6312335 describen agentes de dispersión obtenidos por reacción de polietileniminas con óxidos para bloquear parcialmente los grupos amina en la polietilenimina y a continuación haciendo reaccionar los productos obtenidos con poliésteres a partir de copolímeros ácido hidroxiesteárico basados en ϵ -caprolactona y ácido hidroxiesteárico, minados con un grupo ácido carboxílico. Se puede hacer reaccionar hasta 1 parte en peso de epóxido con 1 parte en peso de polietilenimina, lo que significa que el equivalente de epóxidos es inferior al equivalente de átomos de nitrógeno en la polietilenimina; se dice que los poliésteres forman un enlace amida o salino con la polietilenimina. Se dice que la reacción de la polietilenimina con epóxidos evita la liberación de olor a partir de la descomposición de los grupos amina primaria de la polietilenimina o a partir de oligoaminas de bajo peso molecular presentes en la polietilenimina.

45 En general, en dispersantes basados en polialquilenimina, la mayor parte de los grupos amina se amidan o se salifican por reacción con poliésteres; menos productos se basan en polialquilenimina unida a aminopoliésteres (en general a partir de óxido de etileno y/o propileno) mediante un anhídrido (documento de patente EP 1648970).

50 Debido a la transformación en amidas o sales, los grupos amino de la polialquilenimina pierden basicidad.

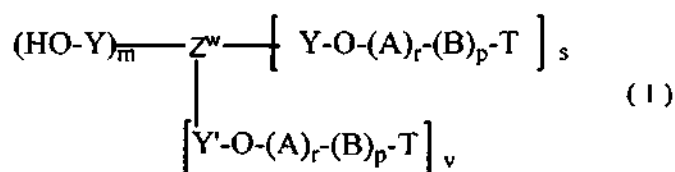
55 Los dispersantes presentados anteriormente a menudo representan solamente soluciones parciales para los problemas de dispersión y estabilización. En vista de la multiplicidad de pigmentos orgánicos e inorgánicos y materiales de relleno que se usan en la actualidad, la estabilización suficiente de las partículas de sólido a dispersar, por ocupación estable a la desorción de la superficie, no se ve asegurada de forma adecuada. Esto es evidente en particular en aplicaciones especiales, tales como decoración de cerámica mediante impresión por inyección de tinta, en las que se necesita la estabilización de pigmentos orgánicos con peso específico elevado en formulaciones concentradas que deben tener baja viscosidad y tamaño de partícula pequeño. Por lo tanto, la presente invención se basa en estructuras nuevas diseñadas para eliminar las desventajas que se han mencionado anteriormente de dispersantes conocidos, en otras palabras en el desarrollo de aditivos de dispersión que, aunque estabilizan los pigmentos o rellenos de forma eficaz, disminuyen la viscosidad de la base de molienda de formulaciones de tintas, pinturas, pastas o plásticos hasta tal punto que es posible el procesamiento con un alto grado de relleno.

65 De forma sorprendente, se ha hecho evidente que se puede conseguir una mejora notable en la estabilización de

partículas de pigmentos o relleno en formulaciones de tintas, base de pigmento, aglutinantes, plásticos cuando se usa la adición de compuestos preparados a partir de polialquileniminas, que reaccionan con aproximadamente un mol de óxido de alquileo por átomo de nitrógeno y que adicionalmente reaccionan con poliésteres. Estos dispersantes reducen considerablemente la energía necesaria para preparar bases de molienda con tamaño de partícula adecuado para tintas para inyección de tinta, reduciendo la viscosidad durante la dispersión y la molienda. Además, mantienen una estabilidad a largo plazo excelente, haciendo posible preparar formulaciones estables que tienen fracción elevada de sólidos y baja viscosidad. Esta clase de dispersante tiene características muy favorables para la preparación de tintas para inyección de tinta para decoración de cerámica.

10 SUMARIO DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención se proporciona una clase de dispersantes representados con la fórmula (1)



15 en la que:

Z^w es un radical orgánico que comprende w grupos amino, en el que w es un número y $5 \leq w \leq 3.000$;
 A y B son independientemente grupos oxi-alquileo C_1-C_{20} carbonilo o grupos oxi-alquilenil C_2-C_{20} carbonilo
 derivados de ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas;

20 T es hidrógeno o R-CO-, en el que R es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{50} ;

Y es un radical alquileo C_3-C_4 unido a un grupo amino de Z^w ;

Y' es un enlace iónico salino entre un grupo amino de Z^w y el carbonilo terminal de $(A)_r\text{-(B)}_p\text{-T}$;

r y p son independientemente números entre 0 y 50 y $r+p > 2$;

s , m y v son números;

25 $0,99w \leq s + m \leq 2w$;

y $0,3w \leq s + v \leq 2w$.

En otro aspecto, la invención es una composición líquida que comprende de un 5 a un 95 % en peso de un partículas sólidas y de un 0,5 % a un 100 % en peso, en base a las partículas sólidas, del compuesto mencionado anteriormente de fórmula (1).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una clase de dispersantes tal como se ha descrito anteriormente.

En la fórmula (1) Z^w es el resto de poliamina o poliimina. La poliimina que es poli(alquilenimina C_{2-6}) y/o polietilenimina (en lo sucesivo en el presente documento PEI). Preferentemente, Z^w es el resto de una polietilenimina. La polietilenimina puede ser lineal o ramificada. Las polialquileniminas lineales se pueden preparar por hidrólisis de poli(N-acil)alquilenimina (T. Saegusa *et al.* en *Macromolecules*, 1972, 5, 4470). Las polietileniminas ramificadas de diferentes pesos moleculares están disponibles en el mercado en BASF y Nihon Shokubai. La polialilamina y poli-(N-alquil)alilaminas de diferentes pesos moleculares están disponibles en el mercado en Nitto Boseki. En el mercado están disponibles dendrímeros de poli(propilenimina) en DSM Fine Chemicals. El peso molecular en número de las poliaminas o poliiminas varía preferentemente de 500 a 60.000, más preferentemente de 1.000 a 50.000, incluso más preferentemente de 1.000 a 30.000. Para obtener el dispersante de la invención, la poliimina o poliamina Z^w se hace reaccionar con aproximadamente 1 mol a aproximadamente 2 moles de un epóxido por átomo de N, preferentemente con 1 a 1,2 moles de epóxido por átomo de N, para obtener una poliimina totalmente epoxidada, que se puede hacer reaccionar adicionalmente con un poliéster (HO-(A)_r-(B)_p-T) terminado en -CO-OH para dar el compuesto de fórmula (1) en el que $s + m$ está entre $0,99w$ y $2w$, preferentemente entre $0,99w$ y $1,2w$.

Por "poliimina totalmente epoxidada" los inventores se refieren a una poliimina en la que básicamente todos los grupos amino han reaccionado con el epóxido, que en la fórmula (1) origina el radical alquileo Y.

El epóxido puede ser óxido de propileno, óxido de butileno o epóxido superior, y preferentemente es óxido de propileno; los ejemplos de grupos Y son radicales 2-metiletileno $-(\text{CH}_3)\text{CH-CH}_2-$ y radicales 2-etiletileno; preferentemente Y es un radical 2-metiletileno.

En la realización preferente, estadísticamente existe un grupo Y para cada nitrógeno de la amina secundaria en Z^w y dos grupos Y para cada grupo nitrógeno de la amina primaria. "Estadísticamente" se refiere a que en algunos casos algunos grupos NH aún pueden estar presentes en la molécula de la poliimina alcoxilada. Los dispersantes de acuerdo con la invención por lo general son polímeros obtenidos a partir de poliésteres, por último terminados en ácido, unidos a una poliamina totalmente epoxidada estadísticamente Z^w a) mediante un enlace de éster covalente a través de Y, y/o b) mediante un enlace salino iónico en el N de la polietilenimina. Dado que es posible que la poliimina totalmente epoxidada estadísticamente contenga algunos grupos NH libres es posible la presencia secundaria de enlaces amídicos entre el poliéster y la polietilenimina totalmente epoxidada estadísticamente. Dado que el dispersante puede contener dos o más cadenas de poliéster, puede contener una mezcla de enlaces de éster, y/o salinos. La formación de enlaces covalentes o enlace iónico depende de las condiciones de reacción usadas en su preparación.

En la fórmula (1), $s + v$ está entre $0,3w$ y $2w$, y preferentemente entre $0,5w$ y $w + 2$.

De acuerdo con una realización preferente, los dispersantes son polímeros obtenidos a partir de poliésteres, terminados en ácido, unidos predominantemente a una poliimina totalmente epoxidada estadísticamente Z^w mediante enlaces covalentes de éster, es decir $v = 0$.

En otra realización, los dispersantes son polímeros obtenidos a partir de poliésteres, terminados en ácido, unidos predominantemente a una poliimina totalmente epoxidada estadísticamente Z^w mediante un enlace salino iónico, es decir, $s = 0$.

Diferentes cadenas de poliéster se pueden unir a Z^w a través de Y y/o Y'.

Y' se forma a partir de la salificación del grupo ácido carboxílico del poliéster $\text{HO-(A)}_r\text{-(B)}_p\text{-T}$ con un grupo amino de Z^w .

Los ácidos hidroxicarboxílicos a partir de los que se originan A y B independientemente, son ácidos hidroxi-alquilen C_{1-20} carboxílicos o ácidos hidroxi-alquilen C_{2-20} carboxílicos, es decir A y B son independientemente grupos oxi-alquilen C_{1-20} carbonilo o grupos oxi-alquilen C_{2-20} carbonilo. El grupo alqu(en)ileno puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos son ácido ricinoleico, 12-ácido hidroxiesteárico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 10-hidroxiundecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico, ácido 4-hidroxidecanoico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxi-valérico, ácido láctico y ácido glicólico. A y B pueden tener su origen independientemente en lactonas. Ejemplos de lactonas adecuadas son β -propiolactona, ϵ -caprolactona o ϵ -caprolactona sustituida con alquilo, δ -valerolactona o δ -valerolactona sustituida con alquilo. Los sustituyentes de alilo en ϵ -caprolactona y δ -valerolactona incluyen un alquilo C_{1-6} y pueden ser lineales o ramificados. Los ejemplos de lactonas adecuadas son ϵ -caprolactona y los análogos de 7-metilo, 3-metilo, 5-metilo, 6-metilo, 4-metilo, 5-tercbutilo, 4,4,6-trimetilo y 4,6,6-trimetilo de la misma. Se pueden usar mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos y/o lactonas. La elección del R-COOH de terminación y el ácido hidroxicarboxílico o lactona puede variar sobre amplios límites y depende de la naturaleza de la partícula sólida y del medio orgánico.

Cuando el medio orgánico es no polar, el ácido hidroxicarboxílico contiene a menudo no menos de 8 átomos de carbono excluyendo grupo COOH. Los dispersantes útiles can pueden obtener a partir de ácido ricinoleico, 12-ácido hidroxiesteárico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 10-hidroxiundecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico, ácido 4-hidroxidecanoico. En el caso de medios orgánicos no polares, estos ácidos hidroxicarboxílicos también se pueden mezclar con ácidos hidroxicarboxílicos que contienen hasta 6 átomos de carbono excluyendo el grupo COOH o lactonas de los mismos.

Cuando el medio orgánico es polar, A y B se pueden originar independientemente de ácidos hidroxicarboxílicos que contienen hasta 6 átomos de carbono excluyendo el grupo COOH o lactona del mismo. Por lo tanto, A y B se pueden obtener a partir de ϵ -caprolactona, ϵ -caprolactona sustituida con alquilo C_{1-6} , δ -valerolactona sustituida con alquilo C_{1-6} o la propia δ -valerolactona.

En la fórmula (1), r y p son independientemente números entre 0 y 50 y $r + p > 2$; preferentemente $r + p > 3$. Cuando r o p son 0 el poliéster es un homopolíéster, cuando tanto r como p son distintos de 0 el poliéster es un copolíéster.

En la fórmula (1), T es hidrógeno o un grupo de terminación de la polimerización R-CO- que es el resto de un ácido carboxílico R-COOH en el que R es un grupo hidrocarbilo C_{1-C50} . R puede ser arilo, aralquilo, heteroarilo, cicloalquilo o un alqu(en)ilo que puede ser lineal o ramificado. Cuando R es arilo incluye fenilo o naftilo que está opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-20} , alcoxi C_{1-20} , halógeno, nitrilo o fenoxi. Los ejemplos específicos de R-COOH son ácido benzoico o ácido naftaleno-2-carboxílico. Cuando R es aralquilo, éste incluye ácido fenilacético, ácido naftoxiacético. Cuando R es hetero-arilo, éste puede ser tienilo. Cuando R es cicloalquilo, éste incluye cicloalquilo C_{3-8} tal como ciclopropilo o ciclohexilo que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C_{1-6} . Cuando R es alquilo, éste incluye restos lineales o ramificados. Los ejemplos adecuados de R-

COOH son ácido metoxiacético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido láurico, ácido dodecanoico, ácido esteárico, ácido 2-etilbutírico, ácido 2-etilexanoico, ácido 2-butiloctanoico, ácido 2-hexildecanoico, ácido 2-octilidodecanoico y ácido 2-deciltetradecanoico. Los ácidos alquil carboxílicos ramificados también están disponibles en la marca comercial Isocarb (anteriormente Condea GmbH) y los ejemplos específicos son Isocarb 12, 16, 20, 28, 32, 34T y 36; muchos de los ácidos carboxílicos están disponibles en el mercado en forma de mezclas.

Los dispersantes por lo general se preparan haciendo reaccionar poliésteres formados previamente, terminados en ácido, con totalmente polialquilenimina epoxidada estadísticamente. La reacción se realiza a temperaturas de 100 °C a 210 °C, a menudo en una atmósfera inerte. Los poliésteres terminados en ácido se preparan a temperaturas de 50 a 250 °C, opcionalmente en presencia de un ácido carboxílico R-COOH y opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación. Preferentemente, la temperatura no es inferior a 100 °C o no es inferior a 150 °C. Para minimizar cualquier carbonización del producto final, la temperatura por lo general no es superior a 210 °C. La atmósfera inerte se proporciona con un gas inerte, por lo general nitrógeno. Los catalizadores de esterificación son bien conocidos por las personas expertas en la materia y pueden ser, por ejemplo, sal de estaño de un ácido orgánico, por ejemplo dilaurato de dibutil estaño, titanato de tetraalquilo, por ejemplo titanato de tetrabutilo, sal de cinc de un ácido orgánico, por ejemplo acetato de cinc, sal de circonio de un alcohol alifático, por ejemplo isopropóxido de circonio o ácido orgánico fuerte, por ejemplo ácido toluenosulfónico, ácido halo acético, por ejemplo ácido trifluoro acético.

La reacción de poliimina o poliamina con epóxido es bien conocida por las personas expertas en la materia y se realiza a temperaturas de 90 a 170 °C, en un autoclave agitado, añadiendo gradualmente el epóxido a la poliimina o poliamina. La tasa de adición de epóxido se regula con el fin de mantener la presión en el autoclave entre 0,1 y 0,4 MPa. La cantidad de epóxido a reaccionar se calcula para obtener una polialquilenimina totalmente epoxidada estadísticamente. En realidad, conociendo la estructura molecular y el peso molecular de la poliimina o poliamina, las personas expertas en la materia pueden calcular el número de átomos de nitrógeno presentes en la molécula y, en consecuencia, la cantidad de epóxido a añadir para obtener la polialquilenimina totalmente epoxidada estadísticamente.

Tal como se ha indicado anteriormente en el presente documento, los dispersantes son particularmente útiles para dispersar y moler partículas sólidas en un medio orgánico.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona una composición que comprende un sólido en partículas y un dispersante de fórmula (1).

Los dispersantes de la invención se pueden usar de acuerdo con la técnica anterior para dispersantes conocidos, usando los dispersantes de acuerdo con la invención en lugar de sus homólogos de la técnica anterior. Por lo tanto, por ejemplo, éstos se pueden usar en la preparación de tintas para impresión y tintas para inyección de tinta, para aplicaciones convencionales y para decoraciones de cerámica, tintas para impresión que se pueden curar con energía y tintas para inyección de tinta que se pueden curar con energía, pinturas que contienen pigmentos y/o rellenos, pastas, concentrados de pigmento y/o composiciones de moldeo. A modo de ejemplo los dispersantes se pueden usar para preparar tintas para inyección de tinta, en cuyo caso se mezclan disolventes, pigmentos y el dispersante, y agentes auxiliares habituales. Los dispersantes de la invención son particularmente adecuados también para tintas para inyección de tinta que contienen pigmentos cerámicos para decoración de cerámicas, por ejemplo.

El sólido presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico u orgánico que es básicamente insoluble en el medio orgánico la temperatura de interés y que se desea estabilizar en forma finamente dividida en el mismo. Los ejemplos de sonidos adecuados son pigmentos para tintas de disolvente, tintas tanto convencionales como para inyección de tinta; pigmentos inorgánicos para decoraciones de cerámica; pigmentos, diluyentes y rellenos para pinturas y materiales plásticos; colorantes, por ejemplo, colorantes dispersos; agentes abrillanta dotes ópticos y auxiliares textiles para baño de colorante con disolvente, tintas y otros sistemas de aplicación de disolvente; sólidos para lodos de perforación de emulsión inversa y basados en petróleo; partículas de lodo y sólidas en fluidos de limpieza en seco; partículas de materiales cerámicos; materiales magnéticos y medios de grabación magnética; retardantes del fuego tales como los usados en materiales de plástico; biocidas, agentes agroquímicos y agentes farmacéuticos que se aplican como dispersiones en medios orgánicos.

Como pigmento se incluye cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos que se describen, por ejemplo, en la Tercera Edición del Índice de Color (1971) y las revisiones posteriores de la misma, y suplementos de la misma, en el capítulo titulado "Pigmentos". Los pigmentos preferentes son pigmentos inorgánicos. Los ejemplos de pigmentos inorgánicos son dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de antimonio, óxido de cromo, azul de Prusia, sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc, fosfato cinc, sulfuro de antimonio, sulfato de bario, litopones, bermellón, ultramarino, fosfato de manganeso, aluminato de cobalto, estannato de cobalto, cincazo de cobalto y los pigmentos de cromo, incluyendo cromatos, molibdatos y cromatos mezclados y sulfatos de plomo,

cinc, bario, calcio y mezclas y modificaciones de los mismos que están disponibles en el mercado como pigmentos de color amarillo verdoso a los de color rojo con los nombres primavera, limón, medio, naranja, escarlata y rojos de cromo, negro de carbono, óxidos metálicos mixtos de níquel, titanio, cinc, manganeso, cobalto, hierro, cromo, antimonio, magnesio, aluminio; cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos cerámicos usados en la decoración de cerámica, tales como, por ejemplo, circonatos y/o silicatos de Cr, Sn, Ni, Pr, Fe, Co y sus óxidos y/o los seleccionados a partir de ZrPr; ZrPrSi; Zr-Fe-Si; Ti-Cr-Sb; Co-Al-Zn; ZrVaSi; FeCrCoNi; CrCaSnSi; CoSi; y FeCrZn.

Los ejemplos de pigmentos orgánicos son aquellos a partir de los pigmentos de las series azo, diazo, azo condensado, indigoide, tioindigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona y ftalocianina y también lacas de colorantes ácidos, básicos y mordientes.

Otros sólidos adecuados incluyen: diluyentes y cargas tales como talco, caolín, sílice, baritas y tiza; partículas de materiales cerámicos tales como alúmina, sílice, circonia, titania, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros mixtos de silicio y aluminio y titanatos metálicos; partículas de materiales magnéticos tales como los óxidos magnéticos de metales de transición, por ejemplo, hierro y cromo, por ejemplo, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, tales como, ferritas de bario; y partículas metálicas tales como, hierro metálico, níquel, cobalto y aleaciones de los mismos; agentes agroquímicos tales como los fungicidas flutriafen, carbendazim, clorotalonilo y mancozeb y retardantes del fuego tales como trihidrato de aluminio e hidróxido de magnesio.

El medio orgánico presente en las composiciones de la invención es preferentemente un medio orgánico polar o hidrocarburos alifáticos o aromáticos básicamente no polares o hidrocarburos halogenados, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de líquidos orgánicos polares adecuados son aminas, éteres, ácidos orgánicos, cetonas, glicoles, alcoholes y amidas. Los ejemplos de líquidos orgánicos polares son dialquil cetonas, ésteres de alquilo de ácidos alcano carboxílicos y alcanoles de hasta un total de 6 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados de líquidos orgánicos incluyen dialquil y cicloalquil cetonas tales como acetona, metil etil cetona, dietil cetona, di isopropil cetona, metil isobutil cetona, di-isobutil cetona, metil isoamil cetona, metil n-amil cetona y ciclohexanona; ésteres de alquilo tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, formiato de etilo, propionato de metilo, acetato de metoxi propilo y butirato de etilo; glicoles y éteres y ésteres de glicol tales como etilenglicol, 2-etoxietanol, 3-metoxipropilpropanol, 3-etoxipropilpropanol, polipropilenglicol, éter de monometilo de tripropilenglicol (TPM), éter de butilo de tripropilenglicol (TPB), acetato de butil glicol éter, acetato de 2-butoxietilo, acetato de 3-metoxipropilo, acetato de 3-etoxipropilo y acetato de 2-etoxietilo; alcanoles tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e isobutanol; éteres de dialquilo y cíclicos tales como éter dietílico y tetrahidrofurano.

Los líquidos orgánicos, básicamente no polares que se pueden usar, solos o en mezcla con los disolventes polares que se han mencionado anteriormente son hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno e hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, decano, destilados de petróleo tales como aguarrás, disolventes alifáticos de cadena larga tales como isoparafinas, disponibles en el mercado como productos ISOPAR de Exxon Mobil y los productos correspondientes de British Petroleum y Total, hidrocarburos alifáticos desaromatizados, disponibles en el mercado como EXXSOL de Exxon Mobil y los productos correspondientes de Total, aceites minerales, aceites vegetales, y alifáticos halogenados tales como tricloroetileno, percloroetileno y clorobenceno e hidrocarburos aromáticos tales como 2-isopropilnaftaleno, 2,6-diisopropilnaftaleno.

En las cintas que se pueden curar con energía, los líquidos orgánicos pueden ser monómeros u oligómeros del ácido (met)acrílico o derivados del mismo, tales como por ejemplo acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliuretanos.

Los ejemplos de resinas polares, como el medio para la forma de composición de la presente invención, son resinas formadoras de película tales como las que son adecuadas para la preparación de tintas, pinturas y pequeños trozos para uso en diversas aplicaciones tales como pinturas y tintas. Los ejemplos de tales resinas incluyen poliamidas, tales como Versamid™ y Wolfamid™, y éteres de celulosa, tales como etil celulosa y etil hidroxietil celulosa. Los ejemplos de resinas para pintura incluyen resinas de alquido con bajo contenido en aceite/melamina-formaldehído, poliéster/melamina/formaldehído, resinas de alquido con alto contenido en aceite y de múltiples medios tales como resinas acrílicas y de urea/aldehído. La resina también puede ser resinas de poliéster insaturado que incluye los denominados compuestos para moldeo de láminas y compuestos de moldeo en masa que se pueden formular con fibras y rellenos de refuerzo. Tales compuestos de moldeo se describen en el documento de patente DE 3.643.007 y en la monografía de P. F. Bruins con el título "Unsaturated Polyester Technology", Gordon and Breach Science publishers, 1976, páginas 211 a 238. Si se desea, las composiciones pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, resinas (cuando éstas ya no constituyen el medio orgánico), aglutinantes, agentes de fluidificación (tales como los que se describe en el documento de patente GB 1508576 y en el documento de patente GB 2108143), agentes antisedimentación, plastificantes, agentes de nivelación y conservantes.

5 Por lo general, las composiciones contienen de un 5 a un 95 % en peso del sólido, la cantidad precisa dependiendo de la naturaleza del sólido y las densidades relativas del sólido y el medio orgánico. En particular en aplicación de inyección de tinta cerámica, la tinta contiene preferentemente de un 5 a un 60 % en peso del pigmento, la cantidad precisa dependiendo de la naturaleza del pigmento y de las densidades relativas del pigmento y del medio orgánico. Preferentemente la composición contiene de un 15 a un 45 % en peso de pigmento.

10 Los dispersantes de la invención por lo general se usan en una cantidad de un 0,5 % a un 100 % en peso, en base al sólido a dispersar. Con el fin de dispersar sólidos específicos, sin embargo, también pueden ser necesarias cantidades más elevadas de los dispersantes. La cantidad de dispersante depende básicamente de la superficie del sólido para la dispersión que se va a revestir. Por ejemplo en tintas para inyección de tinta para decoración de cerámica el contenido de dispersante se puede usar en cantidades entre un 2 y un 15 % en peso, en base al peso total de la tinta, preferentemente de un 4 a un 10 % en peso.

15 El contenido de medio orgánico está entre un 30 y un 80 % el peso en base al peso total de la tinta, preferentemente de un 45 a un 80 % en peso.

20 La composición se puede obtener mediante cualquiera de los métodos convencionales conocidos para preparar dispersiones. Por lo tanto, el sólido, el medio orgánico y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden, estando sujeta entonces la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido hasta un tamaño apropiado, por ejemplo, mediante molienda con bolas, molienda con perlas, molienda con grava, o molienda con tres rodillos hasta que se forma una dispersión. Como alternativa, el sólido se puede tratar para reducir su tamaño de partícula independientemente o en mezcla con cualquiera del medio orgánico o el dispersante, añadiendo a continuación el otro ingrediente o ingredientes y agitando la mezcla para proporcionar una dispersión.

25 Cuando el pigmento se muele en presencia de dispersante y líquido orgánico, la temperatura es preferentemente no superior a 40 °C y especialmente no superior a 30 °C.

30 En particular en tintas para decoración de cerámica por inyección de tinta, el tamaño medio de partícula está entre 0,1 y 0,8 µm, preparadas por molienda de pigmentos inorgánicos que tienen un tamaño medio de partícula inicial entre 1,0 y 10,0 µm. La viscosidad de la tinta está entre 5 y 50 mPa·s y preferentemente entre 8 y 30 mPa·s.

35 Las composiciones que contienen los dispersantes de la invención son particularmente adecuadas para uso en pinturas, especialmente pinturas con alto contenido de sólidos, tintas tanto convencionales como que se pueden curar con energía, especialmente tintas flexográficas, de huecogrado, serigrafía, de compensación y de chorro de tinta, especialmente tintas para inyección de tinta para decoración de cerámica y procesos cerámicos morbosos, especialmente procesos de tipo moldeo por revestimiento de cinta, rasqueta, extrusión e inyección.

40 La invención se ilustra pero no se limita por los siguientes Ejemplos en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLOS

45 Compuestos Intermedios

Preparación del Compuesto Intermedio 1

50 Se cargaron 978 partes de LUPASOL WF (polietilenimina de BASF con un PM = 25.000) en un autoclave agitado. Una vez que el autoclave se ha vaciado tres veces y purgado con nitrógeno para retirar todas las trazas de oxígeno, la temperatura se elevó a 120 °C.

55 Se añadieron gradualmente 1.330 partes de óxido de propileno, mientras que se mantenía la temperatura entre 120 y 125 °C y la presión entre 0,2 y 0,4 MPa. Al final de la adición de óxido de propileno, la mezcla se dejó a 120-125 °C durante un periodo adicional de una hora para completar la reacción. A continuación, el autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto final era un líquido de viscosidad elevada, con un índice de amina de 460 mg de KOH/g.

60 Preparación del Compuesto Intermedio 2

Se agitó una mezcla de 722,3 partes de ácido ricinoleico, 275,7 partes de ε-caprolactona y 2,0 partes de dilaurato de dibutil estaño, en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 170 °C durante 8 horas retirando el agua de esterificación. El producto final era un líquido oleoso con un índice de acidez de 50,1 mg de KOH/g.

65 Preparación del Compuesto Intermedio 3

5 Una mezcla de 483,5 partes de ácido ricinoleico y 182,5 partes de una solución acuosa al 80 % de ácido láctico se agitó en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 100 °C; se aplicó vacío gradualmente para retirar el agua de dilución del ácido láctico. La temperatura se redujo a 60 °C y se añadieron 0,6 partes de dilaurato de dibutil estaño; la mezcla se calentó a 170 °C durante 13 horas retirando el agua de esterificación. El producto final era un líquido oleoso con un índice de acidez de 52,2 mg de KOH/g.

Preparación del Compuesto Intermedio 4

10 Se agitó una mezcla de 202,5 partes de 12-ácido hidroxisteárico, 75,6 partes de ε-caprolactona y 0,55 partes de dilaurato de dibutil estaño, en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 170 °C durante 8 horas retirando el agua de esterificación. El producto final era un líquido oleoso con un índice de acidez de 50,8 mg de KOH/g.

Preparación del Dispersante A

15 Se agitó una mezcla de 278,1 partes del Compuesto Intermedio 2 y 21,8 partes del Compuesto Intermedio 1, en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 120 °C durante 2 horas. El dispersante se obtuvo como un líquido viscoso con un índice de acidez de 43,1 mg de KOH/g.

20 Preparación del Dispersante B

Se agitó una mezcla de 278,1 partes del Compuesto Intermedio 2 y 21,8 partes del Compuesto Intermedio 1, en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 200 °C durante 7 horas retirando el agua de esterificación. El dispersante se obtuvo como un líquido viscoso con un índice de acidez de 7,3 mg de KOH/g.

25

Preparación del Dispersante C

Se agitó una mezcla de 182,6 partes del Compuesto Intermedio 3 y 17,4 partes del Compuesto Intermedio 1, en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 200 °C durante 5 horas retirando el agua de esterificación. El dispersante se obtuvo como un líquido viscoso con un índice de acidez de 7,0 mg de KOH/g.

30

Preparación del Dispersante D

Se agitó una mezcla de 126,0 partes del Compuesto Intermedio 2 y 24,0 partes del Compuesto Intermedio 1, en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 200 °C durante 5 horas retirando el agua de esterificación. El dispersante se obtuvo como un líquido viscoso con un índice de acidez de 4,5 mg de KOH/g.

35

Preparación del Dispersante E (comparativo)

Se agitó una mezcla de 228,0 partes del Compuesto Intermedio 2 y 17,9 partes de LUPASOL WF (polietilenimina de BASF con un PM = 25.000), en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 120 °C durante 2 horas. El dispersante se obtuvo como un líquido de viscosidad elevada con un índice de acidez de 35,9 mg de KOH/g.

40

Preparación del Dispersante F (comparativo, de acuerdo con la patente de Estados Unidos N° 5.700.395)

Se agitó una mezcla de 228,0 partes del Compuesto Intermedio 2 y 17,9 partes de LUPASOL WF (polietilenimina de BASF con un PM = 25.000), en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 170 °C durante 6 horas, retirando el agua de amidación. El dispersante se obtuvo como un líquido de viscosidad elevada con un índice de acidez de 13,3 mg de KOH/g.

45

50

Preparación del Dispersante G (comparativo)

Se agitó una mezcla de 481,0 partes del Compuesto Intermedio 2 y 19,0 partes de LUPASOL WF (polietilenimina de BASF con un PM = 25.000), en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 120 °C durante 2 horas. El dispersante se obtuvo como un líquido de viscosidad elevada con un índice de acidez de 39,1 mg de KOH/g.

55

Preparación del Dispersante H (comparativo)

Se agitó una mezcla de 481,0 partes del Compuesto Intermedio 2 y 19,0 partes de LUPASOL WF (polietilenimina de BASF con un PM = 25.000), en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 170 °C durante 6 horas, retirando el agua de amidación. El dispersante se obtuvo como un líquido de viscosidad elevada con un índice de acidez de 16,3 mg de KOH/g.

60

Preparación de las Tintas para Inyección de tinta para Cerámica

65

ES 2 530 628 T3

Se prepararon ocho tintas para inyección de tinta cerámicas, usando en cada una un dispersante diferente. Se agitan 7,8 g de dispersante y se disuelve en 89,7 g de TPM de Dowanol (éter de metilo de tripropilenglicol) en 5 minutos.

5 Se añaden 52,5 g de pigmento de color azul de silicoaluminato de cobalto y se mezcla durante 5 minutos.

El pigmento de color azul tiene un $d_{50} = 2,0 \mu\text{m}$, medido por análisis de tamaño de partículas (Mastersizer 2000 de Malvern Instruments).

10 Se cargan 200 g de medios de molienda (Medios de Molienda de 0,3 mm de YTZ[®], preparados con Perlas para Molienda de Circonia Estabilizada con Ytrio, producidas por Nikkato Corporation) y 60 g de la mezcla preparada tal como se ha descrito anteriormente en un frasco para molienda de 125 ml y se muele en un molino planetario de bolas (PM 200 producido por Retsch).

15 Todas las tintas preparadas con los dispersantes de la invención presentaban una viscosidad a 35 °C inferior a 30 mPa·s.

Los dispersantes preparados en los Ejemplos precedentes se evaluaron midiendo su solubilidad en TPM de Dowanol, se comprobaron el tamaño de partícula del pigmento (medido como d_{50}) después de un tiempo de molienda de 3 horas y la estabilidad de la tinta para inyección de tinta para cerámica correspondiente después de 7 ir 10 días de almacenamiento a temperatura ambiente.

20 La solubilidad se determinó a 20 °C a un 8 % en peso en TPM de Dowanol después de agitación con un agitador magnético durante 5 minutos.

25 Los resultados se indican en la Tabla 1

Tabla 1 - Solubilidad

Dispersante	Medio	Después de 5'
Dispersante A	TPM	soluble
Dispersante B	TPM	soluble
Dispersante C	TPM	soluble
Dispersante D	TPM	soluble
Dispersante E *	TPM	soluble
Dispersante F *	TPM	soluble
Dispersante G *	TPM	soluble
Dispersante H *	TPM	soluble
*comparativo		

30 El tamaño de partícula después de la molienda (d_{50}) se indica en la Tabla 2.

El análisis del tamaño de partícula se ha realizado usando un Mastersizer 2000 de Malvern Instruments.

35 La estabilidad se determinó almacenando las tintas para inyección de tinta para cerámica a temperatura ambiente durante 7 días y 10 días y comprobando visualmente la homogeneidad de las muestras (H) o la separación de las fases líquidas (S).

Los resultados se indican en la Tabla 3.

40 A partir de los resultados indicados en las Tablas 1 y 2 los dispersantes de la invención son solubles en el medio orgánico y su uso en preparaciones de tinta basadas en molienda proporcionan composiciones que tienen distribuciones del tamaño de partícula adecuadas para decoración de cerámica con inyección de tinta. Además, los dispersantes de la invención proporcionaron tintas basadas en molienda que tienen una estabilidad superior en comparación con los dispersantes preparados a partir de polietilenimina no alcoxilada.

45

Tabla 2 - Tamaño de partícula

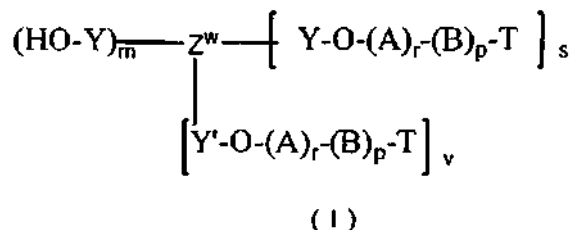
Dispersante en la tinta	d₅₀ (µm)
Dispersante A	0,266
Dispersante B	0,222
Dispersante C	0,268
Dispersante D	0,294
Dispersante E *	0,234
Dispersante F *	0,231
Dispersante G *	0,228
Dispersante H *	0,246
*comparativo	

Tabla 3 - Estabilidad

Dispersante	Estabilidad después de 7 días	Estabilidad después de 10 días
Dispersante A	H	H
Dispersante B	H	H
Dispersante C	H	H
Dispersante D	H	H
Dispersante E*	H	S
Dispersante F*	H	S
Dispersante G*	H	S
Dispersante H*	H	S
*comparativo		

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (1)



5

en la que:

Z^w es un radical orgánico que comprende w grupos amino, en el que w es un número y $5 \leq w \leq 3.000$;

10 A y B son independientemente grupos oxi-alquilen C_1 - C_{20} carbonilo o grupos oxi-alquenilen C_2 - C_{20} carbonilo derivados de ácidos hidroxil carboxílicos o lactonas;

T es hidrógeno o R-CO-, donde R es un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{50} ;

Y es un radical alquilen C_3 - C_4 unido a un grupo amino de Z^w ;

Y' es un enlace iónico salino entre un grupo amino de Z^w y el carbonilo terminal de $(A)_r$ -(B) $_p$ -T;

15

r y p son independientemente números entre 0 y 50 y $r + p > 2$;

s, m y v son números;

$0,99w \leq s + m \leq 2w$;

y $0,3w \leq s + v \leq 2w$.

20

2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el radical orgánico Z^w es el resto de una polietilenimina.

3. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el radical orgánico Z^w es el resto de polietilenimina que tiene un peso molecular en número de 500 a 60.000.

25

4. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 2 en el que Y es $-(\text{CH}_3)\text{CH-CH}_2-$

5. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que $r + p > 3$.

30

6. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que $0,5w \leq s + v \leq w+2$.

7. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que $0,99w \leq s + m \leq 1,2 w$.

8. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 4 en el que $v = 0$.

35

9. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 4 en el que $s = 0$.

10. Composición que comprende de un 5 a un 95 % en peso de un partículas sólidas y de un 0,5 % a un 100 % en peso en base a las partículas sólidas de un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9.

40

11. Composición de acuerdo con la reivindicación 10 en la que la partícula sólida es un pigmento inorgánico.

12. Composición de acuerdo con la reivindicación 10 en la que la partícula sólida es un pigmento cerámico.

45

13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende de un 5 a un 60 % en peso de pigmento cerámico, de un 2 a un 15 % en peso de un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1-9 y que tiene una viscosidad entre 5 y 50 mPa·s.

50

14. Composición de acuerdo con la reivindicación 13 que comprende de un 15 a un 45 % en peso de pigmento cerámico, de un 4 a un 10 % en peso de un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1-9 y que tiene una viscosidad entre 8 y 30 mPa·s.