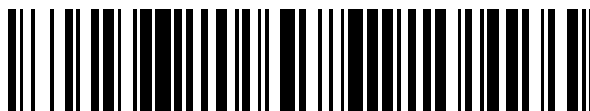


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 118**

51 Int. Cl.:

C09J 133/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2009 PCT/EP2009/005198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2010 WO10020314**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2009 E 09777256 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2324070**

54 Título: **Agua no iónica y aditivos solubles en disolvente**

30 Prioridad:

16.08.2008 DE 102008038072

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

05.12.2016

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**FECHNER, BJÖRN;
SCHAEFER, CARSTEN y
WÖRNDLE, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 593 118 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

Agua no iónica y aditivos solubles en disolvente

Son objeto de la presente invención copolímeros no iónicos novedosos, que se emplean como medio dispersante para preparaciones pigmentarias basadas en agua y disolvente, y un procedimiento para la obtención de estos copolímeros.

Para la dispersión de pigmentos en medio líquido, habitualmente son necesarios medios dispersantes. Estos medios dispersantes, apoyados por agentes tensioactivos apropiados, también llamados humectantes, favorecen como agentes tensioactivos la humectación de pigmentos a dispersar, y facilitan la ruptura de aglomerados y agregados en la obtención de la dispersión pigmentaria, que se realiza por regla general con ayuda de una molturación. Medios dispersantes pueden ser de estructura aniónica, catiónica, anfótera o neutra. Éstos pueden representar polímeros de naturaleza molecular inferior o de peso molecular más elevado, que forman una arquitectura de monómeros polimerizados estadística, alternante, tipo bloques, tipo peine o en forma de estrella. Son de significado comercial especial medios dispersantes, a modo de ejemplo, para la dispersión de pigmentos en la obtención de concentrados pigmentarios, que se emplean para el teñido de tintas en dispersión y esmaltes, pinturas, substancias de revestimiento y tintas de imprenta, así como para el teñido de papel, cartones y materiales textiles. Recientemente se buscan medios dispersantes y aditivos que aseguren una disolución rápida del polvo o granulado anhidro en el medio de aplicación tras un proceso de secado de la dispersión líquida. A tal efecto son apropiados polímeros en peine. Los polímeros en peine se obtienen en la mayor parte de los casos bajo empleo de macromonómeros a base de mono(met)acrilatos como comonómeros, y se diferencian de otros medios dispersantes polímeros por que presentan una estructura claramente ordenada, ya que se puede distribuir hidrofobia e hidrofilia, o bien polaridad, en las cadenas principales y laterales.

En el documento EP 1 293 523 se describe un medio dispersante que es un polímero que presenta un peso molecular en media ponderal de aproximadamente 5000 a 100000, y comprende un 20 a un 80 % en peso de un esqueleto hidrófilo, y un 80 a un 20 % en peso de cadenas laterales macromonómeras. El esqueleto está constituido, referido al peso del esqueleto, en un 70 a un 98 % en peso por monómeros polimerizados con insaturación etilénica, que no contienen grupos carboxilo, así como en un 2 a un 30 % en peso por monómeros polimerizados con insaturación etilénica, que portan un grupo carboxilo, estando neutralizados al menos un 10 % de grupos carboxilo con una amina o una base inorgánica. En comparación con las cadenas laterales, el esqueleto presenta propiedades hidrófilas. Las cadenas laterales están constituidas por macromonómeros de monómeros polimerizados con insaturación etilénica.

En el documento EP 1 081 169 se describen polímeros ramificados que se derivan de la siguiente mezcla de monómeros:

- (A) un 50 a un 93 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica,
- (B) un 2 a un 25 % en peso de al menos un macromonómero con insaturación etilénica, con un peso molecular de 1000 a 20000, y
- (C) un 5 a un 25 % en peso de al menos un derivado de imidazol polimerizable.

El documento EP 1 562 696 describe medios dispersantes polímeros obtenidos en polimerización en emulsión acuosa, que se sintetizan con macromonómeros que están constituidos por mono(met)acrilatos de polialquilenglicol. La cadena principal del polímero debe contener monómeros con insaturación etilénica con al menos un grupo amino.

En el documento DE 10 2005 019 384 se describen polímeros en forma de peine, que se sintetizan a partir de monómeros con insaturación etilénica, como (met)acrilatos de alquilo y (met)acrilatos de arilo en combinación con un mono(met)acrilato de polietilenglicol puro, y se emplean como medios dispersantes.

El documento WO 2006/038727 da a conocer una dispersión acuosa para la impresión con chorro de tinta, que contiene una dispersión acuosa de partículas de polímeros vinílicos o polímeros basados en poliéster, que contiene un colorante y un compuesto orgánico insoluble en agua.

El documento EP 1 323 789 describe polímeros tipo peine que contienen componentes de mono(met)acrilato de óxido de polialquilenos, pero no son hidrosolubles. El objetivo es obtener tintas acuosas. Es análogo el documento EP 1 491 598, que contiene componentes de mono(met)acrilato de óxido de polialquilenos y monómeros salinizantes; los polímeros se emplean para tintas acuosas.

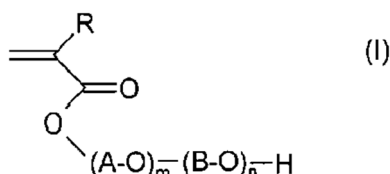
Las patentes indicadas describen el estado de la técnica, polímeros en forma de peine o polímeros que forman bloques como medio dispersante. No obstante, los polvos o granulados resultantes mediante el secado se

pueden introducir con agitación solo en el sistema acuoso, o bien solo en el sistema que contiene disolvente. Ninguna invención descrita hasta la fecha es apta para mostrar medios dispersantes que estabilicen convenientemente dispersiones pigmentarias acuosas, pudiéndose secar convenientemente las dispersiones a continuación, a modo de ejemplo mediante un secado por pulverizado, y den por resultado de este modo un polvo o granulado que se pueda introducir con agitación convenientemente en sistemas acuosos y sistemas que contienen disolvente, con desarrollo de intensidad de color rápido y elevado. La ventaja decisiva en este caso es la dispersabilidad universal del polvo o granulado en sistemas acuosos y sistemas que contienen disolvente.

Sorprendentemente se descubrió que los copolímeros en forma de peine no iónicos especiales, que se obtienen con ayuda de macromonómeros de mono(met)acrilatos de polietilenglicol/polipropilenglicol, cumplen la tarea descrita, esto es, dispersabilidad universal.

Son objeto de la invención copolímeros no iónicos, obtenibles mediante polimerización de los monómeros (A), (B), (C) y (D), siendo

(A) un monómero de la fórmula (I)



representando

A C₂ a C₄-alquileo, y

B un C₂ a C₄-alquileo distinto de A,

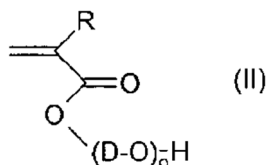
R hidrógeno o metilo,

m un número de 1 a 500, preferentemente 1 a 50;

n un número de 1 a 500, preferentemente 1 a 50;

siendo la suma m + n igual a 2 a 1000;

(B) un monómero de la fórmula (II)



representando

D C₃-alquileo, y

R hidrógeno o metilo, siendo

o un número de 2 a 500, preferentemente 2 a 100, en especial 2 a 50, de modo especialmente preferente 5 a 25; siendo

(C) un monómero con insaturación etilénica, que contiene un grupo aromático;

y siendo

(D) un monómero con insaturación etilénica, que contiene un resto alquilo.

El copolímero según la invención posee grupos terminales habituales, que se producen mediante la iniciación de la polimerización radicalaria o mediante reacciones de transferencia de cadenas, o mediante reacciones de interrupción de cadenas, a modo de ejemplo un protón, un grupo de un iniciador radicalario o un grupo que contiene azufre de un reactivo de transferencia de cadenas.

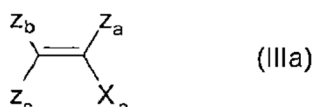
- 5 La fracción molar de monómeros asciende preferentemente a un 0,1 hasta un 90 % para el monómero (A), un 0,1 hasta un 90 % para el monómero (B), un 0,1 hasta un 90 % para el monómero (C), y un 0,1 hasta un 90 % para el monómero (D), dando por resultado la suma de fracciones molares un 100 %.

10 La fracción molar de monómeros se sitúa de modo especialmente preferente en un 0,1 a un 70 % para monómero (A), en un 10 a un 80 % para monómero (B), en un 0,1 a un 50 % para monómero (C), y en un 0,1 a un 50 % para el monómero (D).

Las unidades óxido de alquileo $(A-O)_m$ y $(B-O)_n$ del monómero (A) se pueden presentar en disposición estadística, o tipo bloques en el caso de una forma de ejecución preferente.

15 En una forma de ejecución preferente, $(A-O)_m$ representa unidades óxido de propileno y $(B-O)_n$ representa unidades óxido de etileno, o $(A-O)_m$ representa unidades óxido de etileno y $(B-O)_n$ representa unidades óxido de propileno, ascendiendo la fracción molar de las unidades óxido de etileno preferentemente a un 50 hasta un 98 %, en especial un 60 a un 95 %, de modo especialmente preferente un 70 a un 95 %, referido a la suma (100 %) de unidades óxido de etileno y óxido de propileno. La suma de unidades óxido de alquileo puede ser en principio $n + m = 2$ a 1000, preferentemente es 2 a 500, en especial 2 a 100, de modo especialmente preferente 5 a 50.

Monómeros (C) preferentes se pueden describir mediante la fórmula (IIIa) o la fórmula (IIIb):



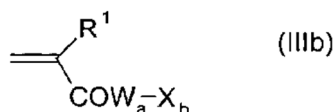
20 representando

X_a un resto aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, uno o varios, por ejemplo 1, 2 o 3, de los heteroátomos N, O y S,

Z_a H o (C_1-C_4) -alquilo,

25 Z_b H o (C_1-C_4) -alquilo, y

Z_c H o (C_1-C_4) -alquilo;



representando

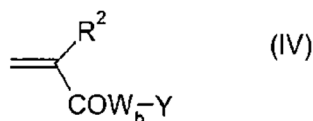
R^1 hidrógeno o metilo,

30 X_b un resto aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, uno o varios, por ejemplo 1, 2 o 3, de los heteroátomos N, O y S,

W_a oxígeno o el grupo NH.

35 A los monómeros (C) pertenecen, a modo de ejemplo, los siguientes ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico: fenilo, bencilo, toloilo, 2-fenoxietilo, fenetilo. Otros monómeros (C) son monómeros aromáticos de vinilo, como estireno y sus derivados, como por ejemplo viniltolueno, alfa-metilestireno. En el caso de la unidad aromática se puede tratar también de compuestos heteroaromáticos, como por ejemplo en 1-vinilimidazol. Monómeros (C) especialmente preferentes pueden ser: estireno, 1-vinilimidazol, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-fenoxietilo y metacrilato de fenetilo.

Monómeros (D) preferentes se pueden describir mediante la fórmula (IV):



representando

R^2 hidrógeno o metilo,

5 Y un resto hidrocarburo alifático con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente 6 a 30, en especial 9 a 20 átomos de carbono, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y puede contener los heteroátomos O, N y/o S, y también puede ser insaturado,

W_b oxígeno o el grupo NH.

10 A los monómeros (D) pertenecen, a modo de ejemplo, los siguientes ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico: metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, 3,3-dimetilbutilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, laurilo, cetilo, estearilo, behenilo, cyclohexilo, trimetilciclohexilo, t-butilciclohexilo, bornilo, isobornilo, adamantilo, (2,2-dimetilo1-metil)propilo, cyclopentilo, 4-etilciclohexilo, 2-etoxietilo, tetrahidrofurfurilo y tetrahidropirano.

15 Monómeros (d) preferentes son los siguientes ésteres de alquilo, o bien amidas de alquilo, de ácido acrílico y ácido metacrílico: metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etoxietilo, miristilo, octadecilo, y de modo especialmente preferente 2-etilhexilo y laurilo.

Los copolímeros según la invención poseen un peso molecular de 10^3 g/mol a 10^9 g/mol, de modo especialmente preferente de 10^3 a 10^7 g/mol, en especial preferentemente 10^3 a 10^5 g/mol.

20 La obtención de copolímeros según la invención se puede efectuar por medio de polimerización radicalaria. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo de manera continua, discontinua o semicontinua. La reacción de polimerización se lleva a cabo ventajosamente como polimerización por precipitación, polimerización en emulsión, polimerización en disolución, polimerización en sustancia o polimerización en gel. Para el perfil de propiedades de los copolímeros según la invención es especialmente ventajosa la polimerización en disolución.

25 Como disolvente para la reacción de polimerización pueden servir todos los disolventes orgánicos o inorgánicos que presentan comportamiento sensiblemente inerte respecto a reacciones de polimerización a través de radicales, a modo de ejemplo acetato de etilo, acetato de n-butilo o acetato de 1-metoxi-2-propilo, así como alcoholes, como por ejemplo etanol, i-propanol, n-butanol, 2-etilhexanol o 1-metoxi-2-propanol, del mismo modo dioles, como etilenglicol y propilenglicol. También se pueden emplear cetonas, como acetona, butanona, pentanona, hexanona y metiletilcetona, alquilésteres de ácido acético, propiónico y butírico, como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de amilo, éteres, como tetrahidrofurano, dietiléter y monoalquiléter y dialquiléter de etilenglicol y propilenglicol. Del mismo modo se pueden emplear disolventes aromáticos, como por ejemplo tolueno, xileno, o alquilbencenos de punto de ebullición más elevado. Es igualmente posible el empleo de mezclas de disolventes, orientándose la selección del disolvente o de los disolventes al fin de empleo del copolímero según la invención. Se emplean preferentemente agua, alcoholes inferiores; preferentemente metanol, etanol, propanoles, iso-, sec- y t-butanol, 2-etilhexanol, butilglicol y butildiglicol, de modo especialmente preferente iso-propanol, t-butanol, 2-etilhexanol, butilglicol y butildiglicol; hidrocarburos con 5 a 30 átomos de carbono, y mezclas y emulsiones de los compuestos citados anteriormente.

40 La reacción de polimerización se efectúa preferentemente en el intervalo de temperaturas entre 0 y 180°C , de modo especialmente preferente entre 10 y 100°C , tanto a presión normal, como también bajo presión elevada o reducida. En caso dado, la polimerización se puede realizar también bajo una atmósfera de gas de protección, preferentemente bajo nitrógeno.

45 Para la iniciación de la polimerización se pueden emplear radiaciones de energía elevada, electromagnéticas, energía mecánica, o los iniciadores de polimerización químicos habituales, como peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de cumiloilo, peróxido de dilauroilo (DLP), o iniciadores azoicos, como por ejemplo azodiisobutironitrilo (AIBN), hidrocloreuro de azobisamidopropilo (ABAH) y 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN). Del mismo modo son apropiados peroxicompuestos inorgánicos, como por ejemplo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o H_2O_2 , en caso dado en combinación con medios reductores (por ejemplo hidrogenosulfito sódico, ácido ascórbico, sulfato de hierro (II)), o sistemas redox, que contienen como componente reductor un ácido sulfónico alifático o aromático (por ejemplo ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico).

5 Como reguladores de peso molecular se emplean los compuestos habituales. Reguladores conocidos habituales son, por ejemplo, alcoholes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, y alcoholes amílicos, aldehídos, cetonas, alquiltioles, como por ejemplo dodeciltiol y terc-dodeciltiol, ácido tioglicólico, tioglicolato de isooctilo y algunos compuestos halogenados, como por ejemplo tetracloruro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

Otro objeto de la presente invención es el empleo del copolímero según la invención como medio dispersante, en especial para pigmentos y cargas, por ejemplo en la obtención de concentrados pigmentarios basados en agua o disolvente, que se emplean para el teñido de tintas en dispersión y esmaltes, pinturas, sustancias de revestimiento y tintas de imprenta, así como para el teñido o impresión de papel, cartones y materiales textiles.

10 Prescripción de síntesis

15 En un matraz con agitador, refrigerante de reflujo, termómetro interno y alimentación de nitrógeno se disponen monómero A, monómero B, monómero C, monómero D y el regulador de peso molecular en disolvente bajo alimentación de nitrógeno, en las partes en peso indicadas en la siguiente tabla. Después se lleva la temperatura a 80°C bajo agitación y se añade con dosificación una disolución de iniciador en el intervalo de una hora. Se agita aún durante 2 horas más a esta temperatura, después se elimina el disolvente en vacío.

Las siguientes tablas contienen ejemplos de síntesis análogamente a la anterior prescripción de síntesis general.

ES 2 593 118 T3

	Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Monómero A	Poliglicol 1						143,8			243,2	15,9
	Poliglicol 2	137,3			106,9						
	Poliglicol 3			93,0				242,5			
	Poliglicol 4		0,4			154,0			339,1		
Monómero B	Poliglicol 6	183,1	277,8	186,0	285,0	231,0	102,7	121,3	56,5	69,5	227,3
Monómero C	1-vinilimidazol		13,1						0,4		
	Estireno	19,0				8,0					
	Metacrilato de bencilo			0,4			72,3				
	Metacrilato de fenetilo				0,4					66,0	
	Metacrilato de 2-fenoxietilo							0,4			93,6
Monómero D	Metacrilato de 2-etilhexilo			110,5							
	Metacrilato de laurilo	46,5					52,2				
	Metacrilato de estearilo		94,2		0,4				0,4		
	Metacrilato de isobornilo					0,4		26,9			
	Neodecanoato de vinilo									0,4	45,0
Iniciador	AMBN	7,0		8,0	4,1			4,7	2,2	10,7	9,2
	Peróxido de dibenzoilo		8,4			5,6	16,2				
Regulador	Dodecanotiol	7,0	6,6		4,1		12,6	4,6	2,1	10,6	9,1
	Etilmercaptano			2,4		1,3					
Disolvente	Metiletilcetona					600			600		
	Metilisobutilcetona		600							600	600
	Isopropanol	600		600	600		600	600			
	M _w del polímero obtenido	9800	14200	13500	17100	20500	16000	18900	17700	11300	19000

ES 2 593 118 T3

	Ejemplo nº	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Monómero A	Poliglicol 1						155,4			212,7	57,3
	Poliglicol 2	195,5			199,9						
	Poliglicol 3			66,9				324,7			
	Poliglicol 4		0,4			246,6			373,4		
Monómero B	Poliglicol 5	91,2	177,2	117,0	185,8	129,5	77,7	28,4	21,8	106,3	114,7
Monómero C	1-vinilimidazol		23,8								
	Estireno	27,1		0,4		12,8					
	Metacrilato de bencilo						78,2				
	Metacrilato de fenetilo							0,4		57,7	
	Metacrilato de 2-fenoxietilo				0,4				0,4		135,0
Monómero D	Metacrilato de 2-etilhexilo			198,6							
	Metacrilato de laurilo	66,2					56,4			0,4	
	Metacrilato de estearilo		171,6			0,4					
	Metacrilato de isobornilo				0,4			36,0			
	Neodecanoato de vinilo								0,4		64,9
Iniciador	AMBN	10,0		13,5	7,6			5,5	2,4	11,7	14,2
	Peróxido de dibenzoilo		15,3			9,0	17,5				
Regulador	Dodecanotiol	9,9	12,0		7,6		14,8	5,4	2,4	11,5	14,0
	Etilmercaptano			4,1		2,2					
Disolvente	Metiletilcetona					600			600		
	Metilisobutilcetona		600							600	600
	Isopropanol	600		600	600		600	600			
	M _w del polímero obtenido	7100	8200	14900	9500	17100	12600	22800	16000	9300	8400

Composición monómero A:

- Poliglicol 1 monometacrilato de polialquilenglicol (fórmula (I), $m = 2$, $n = 3-4$; (A-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$), peso molecular aprox. 350 g/mol
- 5 Poliglicol 2 monometacrilato de polialquilenglicol (fórmula (I), $m = 2$, $n = 12-13$; (A-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$), peso molecular aprox. 750 g/mol
- Poliglicol 3 monometacrilato de polialquilenglicol (fórmula (I), $m = 2$, $n = 17-19$; (A-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$), peso molecular aprox. 1000 g/mol
- Poliglicol 4 monometacrilato de polialquilenglicol (fórmula (I), $m = 2$, $n = 40-42$; (A-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$), peso molecular aprox. 2000 g/mol

10 Composición monómero B:

- Poliglicol 5 monometacrilato de polipropilenglicol (fórmula (II), $o = 4-5$; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, peso molecular aprox. 350 g/mol
- Poliglicol 6 monometacrilato de polipropilenglicol (fórmula (II), $o = 15-16$; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, peso molecular aprox. 1000 g/mol

15 AMBN = 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)

Ejemplo de aplicación

Obtención de una preparación pigmentaria

- 20 El pigmento se amasó como polvo, granulado, o bien como torta prensada, junto con el medio dispersante y los demás aditivos en agua desionizada, y después se homogeneizó y predispersó con un disolvedor (por ejemplo de la firma VMA-Getzmann GmbH, tipo AE3-M1) u otra instalación apropiada. La siguiente dispersión fina se efectuó con ayuda de un molino de perlas (por ejemplo con AE3-M1 de VMA-Getzmann), o bien otro agregado de dispersión apropiado, efectuándose la molturación con perlas de cuarcita de silicio o perlas de óxido mixto de circonio de tamaño $d = 1$ mm, bajo refrigeración, hasta la intensidad de color y colorística deseada. A continuación se separaron los cuerpos de molturación, se aisló la preparación pigmentaria y se ajustó a una concentración de
- 25 aproximadamente un 20 % con agua desionizada, y se secó con ayuda de un secador de pulverización de la firma Büchi (Büchi 190). Se obtuvo un polvo anhidro.

Valoración de una preparación pigmentaria

- 30 La determinación de la intensidad de color y del tono de color se efectuó según DIN 55986. Se analizaron la dispersión pigmentaria acuosa y el polvo anhidro (intensidad de color y las compatibilidades con el medio a teñir) en un colorante en dispersión de base acuosa convencional para pinturas interiores y en un esmalte que contenía disolvente convencional. Para el „ensayo de Rub-Out“ se aplicó el colorante sobre una tarjeta esmaltada tras mezclado con la dispersión pigmentaria. A continuación se frotó con el dedo en la parte inferior de la tarjeta esmaltada. Se presentaba incompatibilidad si el área frotada estaba entonces más intensamente teñida que el área circundante, no tratada posteriormente (el „ensayo de Rub-Out“ se describe en el documento DE 2 638 946).
- 35 La viscosidad se determinó con un viscosímetro cono-placa (Roto Visco 1) de la firma Haake a 20°C (cono de titanio: $\varnothing 60$ mm, 1°), investigándose la dependencia de la viscosidad del gradiente de cizallamiento en un intervalo entre 0 y 200 s^{-1} . Las viscosidades se midieron con un gradiente de cizallamiento de 60 s^{-1} . Para una valoración de la estabilidad al almacenaje de las dispersiones se midió la viscosidad directamente tras la obtención de la preparación, así como después de almacenaje de cuatro semanas a 50°C.
- 40 La preparación pigmentaria descrita en el siguiente ejemplo se obtuvo según el procedimiento descrito anteriormente, empleándose los siguientes componentes en las cantidades indicadas, de modo que se produjeron 100 partes de preparación pigmentaria. En el siguiente ejemplo, partes significan partes en peso:

45

35 partes	C.I. Pigment Gelb 74
14 partes	Polímero del ejemplo de síntesis 11 (tabla)
1 parte	Humectante
50 partes	Agua

Tras secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en este caso se ignora un contenido en agua residual de aproximadamente un 1 %:

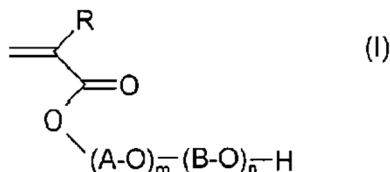
70 partes	C.I. Pigment Gelb 74
28 partes	Polímero del ejemplo de síntesis 11 (tabla)
2 partes	Humectante

- 5 La preparación pigmentaria tiene una alta intensidad de color y es estable en la dispersión blanca y en el esmalte. El ensayo de Rub-Out no muestra diferencias de intensidad de color en comparación con el área frotada. La dispersión se muestra fluida y estable, ya que tras 28 días de almacenaje a 50°C es aún fluida del mismo modo. Tras la obtención, la viscosidad asciende a 1,26 Pa.s. El polvo seco se puede introducir con agitación espontáneamente en la dispersión blanca de base acuosa y en el esmalte que contiene disolvente. Se agita 3 minutos con la mano. En
- 10 ambos sistemas de colorante se obtiene una alta intensidad de color, así como una aplicación estable a floculación, exenta de motas. El ensayo Rub-Out no muestra diferencias de intensidad de color en comparación con el área frotada.

REIVINDICACIONES

1.- Copolímero no iónico, obtenible mediante polimerización de los monómeros (A), (B), (C) y (D), siendo

(A) un monómero de la fórmula (I)



5 representando

A C₂ a C₄-alquileo, y

B un C₂ a C₄-alquileo distinto de A,

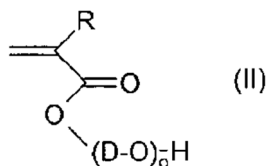
R hidrógeno o metilo,

m un número de 1 a 500;

10 n un número de 1 a 500;

siendo la suma m + n igual a 2 a 1000;

(B) un monómero de la fórmula (II)



representando

15 D C₃-alquileo, y

R hidrógeno o metilo, siendo

o un número de 2 a 500; siendo

(C) un monómero con insaturación etilénica, que contiene un grupo aromático;

y siendo

20 (D) un monómero con insaturación etilénica, que contiene un resto alquilo.

2.- Copolímero según la reivindicación 1, caracterizado por que la fracción molar asciende a un 0,1 hasta un 90 % para el monómero (A), un 0,1 hasta un 90 % para el monómero (B), un 0,1 hasta un 90 % para el monómero (C), y un 0,1 hasta un 90 % para el monómero (D), dando por resultado la suma de fracciones molares un 100 %.

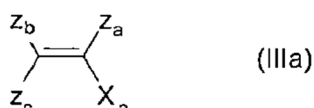
25 3.- Copolímero según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la fracción molar asciende a un 0,1 hasta un 70 % para el monómero (A), un 10 hasta un 80 % para el monómero (B), un 0,1 hasta un 50 % para el monómero (C), y un 0,1 hasta un 50 % para el monómero (D), dando por resultado la suma de fracciones molares un 100 %.

30 4.- Copolímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las unidades óxido de alquileo (A-O)_m y (B-O)_n están dispuestas a modo de bloques.

5.- Copolímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en el monómero (A), $(A-O)_m$ representa unidades óxido de propileno y $(B-O)_n$ representa unidades óxido de etileno, o $(A-O)_m$ representa unidades óxido de etileno y $(B-O)_n$ representa unidades óxido de propileno.

5 6.- Copolímero según la reivindicación 5, caracterizado por que, en el monómero (A), la fracción molar de unidades óxido de etileno asciende a un 50 hasta un 98 %, referido a la suma de unidades óxido de etileno y óxido de propileno.

7.- Copolímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el monómero (C) es un compuesto de la fórmula (IIIa) o (IIIb)



10

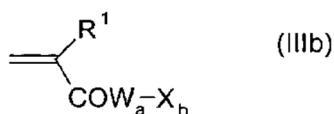
representando

X_a un resto aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, heteroátomos del grupo N, O y S,

Z_a H o (C_1-C_4) -alquilo,

15 Z_b H o (C_1-C_4) -alquilo, y

Z_c H o (C_1-C_4) -alquilo;



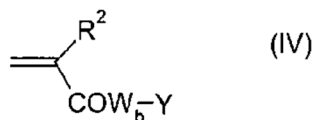
representando

R^1 hidrógeno o metilo,

20 X_b un resto aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, heteroátomos del grupo N, O y S,

W_a oxígeno o el grupo NH.

8.- Copolímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el monómero (D) es un compuesto de la fórmula (IV):



25

representando

R^2 hidrógeno o metilo,

Y un resto hidrocarburo alifático con 1 a 30 átomos de carbono, que puede ser lineal o ramificado, o también cíclico, y puede contener heteroátomos del grupo O, N y/o S, y también puede ser insaturado,

30 W_b oxígeno o el grupo NH.

9.- Copolímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el monómero (C) es estireno, 1-vinilimidazol, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-fenoxietilo o metacrilato de fenetilo.

10.- Copolímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el monómero (D) es un alquiléster o una alquilamida de ácido acrílico o ácido metacrílico, teniendo alquilo el significado metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etoxietilo, miristilo, octadecilo, 2-etilhexilo o laurilo.

5 11.- Procedimiento para la obtención de un copolímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, polimerizándose los monómeros (A), (B), (C) y (D) por vía radicalaria.

12.- Empleo de un copolímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 como medio dispersante, en especial para pigmentos y cargas.