

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 449**

51 Int. Cl.:

C08F 220/00 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2009 PCT/EP2009/005200**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2010 WO10020316**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2009 E 09777258 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2315799**

54 Título: **Preparaciones pigmentarias secas con aditivos aniónicos**

30 Prioridad:

16.08.2008 DE 102008037973

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

31.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 607 449 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

Preparaciones pigmentarias secas con aditivos aniónicos

Son objeto del presente invento unas preparaciones pigmentarias secas que contienen nuevos polímeros aniónicos como agentes dispersivos, así como su utilización para la tinción de materiales naturales y sintéticos.

5 Una nueva tendencia es ofrecer preparaciones pigmentarias secas, universalmente compatibles. Éstas se producen por desecación de dispersiones líquidas. Para el dispersamiento de pigmentos en el medio líquido se necesitan usualmente unos agentes dispersivos, ayudados por unos agentes tensioactivos apropiados, también denominados agentes humectantes, favorecen como agentes tensioactivos la mojadura de los pigmentos dispersantes y facilitan la fractura de aglomerados y conglomerados en el caso de la producción de la dispersión pigmentaria, que se realiza por regla general con ayuda de una molienda. Los agentes dispersivos pueden tener una estructura aniónica, catiónica, anfótera o neutra. Ellos pueden tener una naturaleza de bajo peso molecular o constituir unos polímeros de peso molecular más alto que forman una arquitectura estadística, alternante, a modo de bloques, a modo de peine o dispuesta en forma de estrella de los monómeros polimerizados. Unos agentes dispersivos tienen una importancia comercial especial por ejemplo para el dispersamiento de pigmentos en el caso de la producción de concentrados pigmentarios que se utilizan para la tinción de agentes colorantes en dispersión y para barnices, pinturas, materiales de revestimiento y tintas de impresión así como para la tinción de papel, cartonajes y materiales textiles. Con el fin de servir al mercado y a su tendencia hacia preparaciones secas, se buscan últimamente unos agentes dispersivos y unos aditivos que, después de un proceso de desecación de la dispersión líquida, aseguran una disolución rápida del polvo o granulado seco en el medio de aplicación. Para esto pueden ser apropiados unos polímeros en forma de peine. Los polímeros en forma de peine se producen en la mayor parte de los casos mediando utilización de unos macromonómeros constituidos sobre la base de monoésteres de ácidos (met)acrílicos como comonómeros y se diferencian de otros agentes dispersivos poliméricos por el hecho de que ellos tienen una estructura ordenada claramente, puesto que la hidrofobia y la hidrofilia o respectivamente la polaridad se pueden distribuir en las cadenas principales y en las cadenas laterales.

25 En el documento de patente europea EP 1 293 523 se describe un agente dispersivo, que es un polímero que tiene un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 5.000 hasta 100.000, y de 20 a 80 % en peso de una columna vertebral hidrófila y 80 a 20 % en peso de unas cadenas laterales macromonoméricas. La columna vertebral se compone, referido al peso de la columna vertebral, en un 70 a 98 % en peso de unos monómeros etilénicamente insaturados, que no contienen ningún grupo carboxilo, así como en un 2 a 30 % en peso de unos monómeros etilénicamente insaturados que están polimerizados, los cuales llevan un grupo carboxilo, estando neutralizado por lo menos un 10 % de los grupos carboxilo con una amina o con una base inorgánica. La columna vertebral tiene, en comparación con las cadenas laterales, unas propiedades hidrófilas. Las cadenas laterales se componen de unos macromonómeros de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados.

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

- (A) de 50 a 93 % en peso de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado,
- (B) de 2 a 25 % en peso de un macromonómero etilénicamente insaturado, con un peso molecular de 1.000 a 20.000, y
- (C) de 5 a 25 % en peso de por lo menos un derivado de imidazol polimerizable.

40 El documento EP 1 562 696 describe unos agentes dispersivos poliméricos producidos en una polimerización en emulsión acuosa, que son sintetizados con unos macromonómeros, que se componen de unos mono(met)acrilatos de poli(alquilenglicoles). La cadena principal del polímero debe contener unos monómeros etilénicamente insaturados con por lo menos un grupo amino.

45 En el documento de patente alemana DE 10 2005 019 384 se describen unos polímeros en forma de peine, que se sintetizan a partir de unos monómeros etilénicamente insaturados tales como unos (met)acrilatos de alquilo y (met)acrilatos de arilo en combinación con un mono(met)acrilato de poli(etilenglicol) puro y se utilizan como agentes dispersivos.

50 El documento de solicitud de patente internacional WO 2006/038727 divulga una dispersión acuosa para la impresión por chorros de tinta, que contiene una dispersión acuosa de partículas de un polímero vinílico o de un polímero basado en un poliéster, que contiene un colorante y un compuesto orgánico insoluble en agua.

El documento EP 1 323 789 describe unos polímeros en forma de peine que contienen eslabones de mono(met)acrilatos de poli(óxidos de alquileo), pero no son solubles en agua. La meta es producir tintas acuosas. Análogamente a esto se presenta el polímero del documento EP 1 491 598, que contiene eslabones de

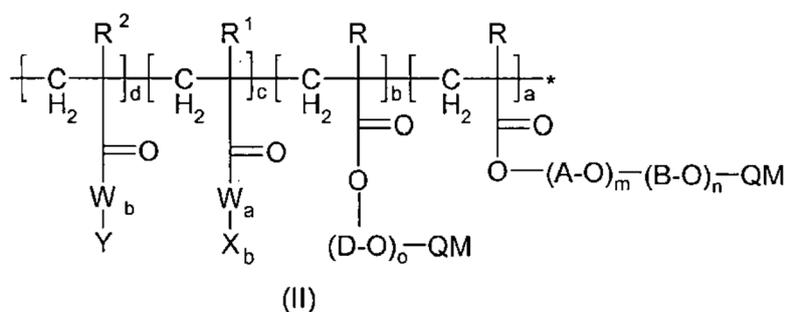
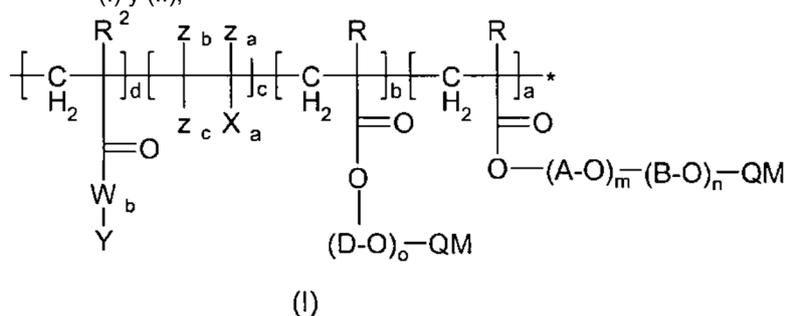
mono(met)acrilatos de poli(óxidos de etileno) y monómeros formadores de sales; los polímeros se utilizan para tintas acuosas.

Las patentes reseñadas describen el estado de la técnica de poner a disposición unos polímeros en forma de peine o que forman bloques como agentes dispersivos. Los polvos o granulados que resultan mediante la desecación, sin embargo, sólo son fácilmente introducibles por agitación o bien únicamente en el sistema acuoso o únicamente en el sistema que contiene los disolventes. Ningún invento hasta ahora descrito está en situación de mostrar unos agentes dispersivos que establezcan bien a las dispersiones pigmentarias acuosas, pudiendo las dispersiones a continuación dejarse secar bien, por ejemplo mediante una desecación por atomización, y de esta manera proporcionan un polvo o granulado, que es fácilmente introducible por agitación en sistemas acuosos y en sistemas que contienen disolventes, con un rápido y alto desarrollo de la fuerza colorante. La ventaja decisiva, es en el presente contexto, la dispersabilidad universal del polvo o granulado en sistemas acuosos y que contienen disolventes.

De manera sorprendente se encontró que se pueden producir unos copolímeros en forma de peine aniónicos especiales, que se preparan con ayuda de unos macromonómeros constituidos a base de unos poli(etilenglicol/poli(propilenglicol)-monoésteres de ácidos (met)acrílicos que cumplen la misión descrita, a saber constituir unas preparaciones pigmentarias secas que cumplan el requisito de una dispersabilidad universal. Por el concepto de "seco" se entiende un polímero o granulado capaz de corrimiento.

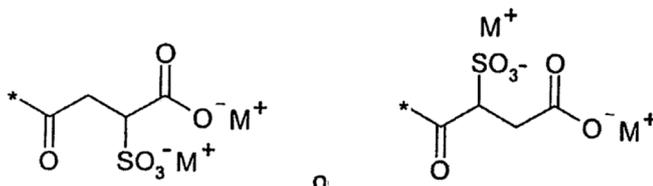
Son objeto del presente invento unas preparaciones pigmentarias, que contienen

- (i) por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
- (ii) un agente dispersivo de la Fórmula (I) o (II), o unas mezclas de los agentes dispersivos de las Fórmulas (I) y (II),



- realizándose que
- a = 0,001 - 0,9; b = 0,001 - 0,9; c = 0,001 - 0,9; d = 0,001 - 0,9; de manera preferida a = 0,001 - 0,7; b = 0,01 - 0,8; c = 0,001 - 0,5; d = 0,001 - 0,5;
 - siendo la suma de a + b + c + d igual a 1;
 - A representa un alquileo de C₂ a C₄, y
 - B representa un alquileo de C₂ a C₄ diferente de A,
 - R representa hidrógeno o metilo,
 - m es un número de 1 a 500, de manera preferida de 1 a 50,
 - n es un número de 1 a 500, de manera preferida de 1 a 50,
 - siendo la suma de m + n igual a 2 hasta 1.000;
 - D es un alquileo de C₃,
 - o es un número de 2 a 500, de manera preferida de 2 a 100, particularmente de 2 a 50, de manera especialmente preferida de 5 a 25;
 - X_a representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios, p.ej. 1, 2 ó 3, de los heteroátomos N, O y S,

- Z_a representa H o un alquilo de (C₁-C₄),
 Z_b representa H o un alquilo de (C₁-C₄),
 Z_c representa H o un alquilo de (C₁-C₄);
 R^1 representa hidrógeno o metilo,
 5 X_b representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios, p.ej. 1, 2 ó 3, de los heteroátomos N, O y S,
 W_a representa oxígeno o el grupo NH;
 R^2 representa hidrógeno o metilo,
 10 Y representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, de manera preferida 6 hasta 30, en particular de 9 hasta 20 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado o también cíclico y que puede contener los heteroátomos O, N y/o S, así como puede ser insaturado,
 W_b representa oxígeno o el grupo NH;
 Q representa SO₃, CH₂COO, PO₃M,
 o QM significa



- 15 y M representa H, un catión metálico o un ion de amonio, p.ej. Na, K, Ca, NH₄⁺, un ion de amonio alquilado o una combinación de ellos (el asterisco * indica en la fórmula de Markush que en este sitio existe una unión con el polímero).

Otros componentes pueden ser:

- 20 (iii) agentes humectantes
 (iv) otros agentes tensioactivos y/o agentes dispersivos
 (v) otras sustancias aditivas usuales para la producción de dispersiones pigmentarias acuosas.

25 Unas preparaciones pigmentarias preferidas contienen en el estado seco de 30 a 90 % en peso, por ejemplo de 50 a 85 % en peso, de un componente (i).

25 Unas preparaciones pigmentarias preferidas contienen en el estado seco de 0,1 a 30 % en peso, por ejemplo de 5 a 30 % en peso, de un componente (ii).

Unas preparaciones pigmentarias especialmente preferidas contienen de los componentes

- 30 (i) de 60 a 85 % en peso, por ejemplo de 70 a 80 % en peso,
 (ii) de 10 a 30 % en peso, por ejemplo de 10 a 25 % en peso,
 (iii) de 0 a 10 % en peso, por ejemplo de 0,1 a 2 % en peso,
 (iv) de 0 a 20 % en peso, por ejemplo de 1 a 20 % en peso,
 (v) de 0 a 20 % en peso, por ejemplo de 1 a 10 % en peso,

en cada caso referido al peso total (100 % en peso) de la preparación pigmentaria seca.

35 En el caso de que uno o varios de los componentes (iii), (iv) y (v) estén presentes, la concentración mínima, de éstos, independientemente unos de otros, es convenientemente por lo menos de 0,01 % en peso, de manera preferida por lo menos de 0,1 % en peso, referido al peso total de la preparación pigmentaria seca.

40 El componente (i) de la preparación pigmentaria conforme al invento es de manera preferida un pigmento finamente dividido, orgánico o inorgánico o una mezcla de diferentes pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El componente (i) puede ser también un colorante, que es soluble en determinados disolventes y en otros disolventes tiene un carácter de pigmento.

45 Como pigmentos orgánicos entran en consideración unos pigmentos monoazoicos, disazoicos, azoicos enlacados, de β-naftol, de naftol AS, de bencimidazolona, de condensación disazoicos, de compuestos complejos azoicos con metales y pigmentos policíclicos tales como p.ej., unos pigmentos de ftalocianina, de quinacridona, de perileno, de perinona, de tioíndigo, de antantrona, de antraquinona, de flavantrona, de indantrona, de isoviolantrona, de pirantrona, de dioxazina, de quinoftalona, de isoindolinona, de isoindolina y de dicetopirrolopirrol, o unos negros de carbono.

50 De los mencionados pigmentos orgánicos son especialmente apropiados aquellos que para la producción de las formulaciones están lo más finamente divididos que es posible, poseyendo de manera preferida un 95 % y de manera especialmente preferida un 99 % de las partículas de pigmentos un tamaño de partículas ≤ 500 nm.

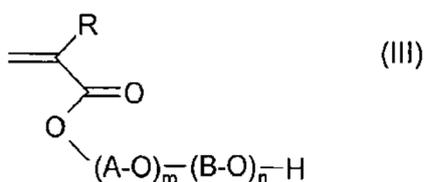
Como una selección dada a modo de ejemplo de pigmentos orgánicos especialmente preferidos se han de mencionar en este contexto unos pigmentos de negro de carbono, tales como p.ej. negros de carbono de gas o de horno (furnace); unos pigmentos monoazoicos y disazoicos, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment

- Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 213, Pigment Yellow 214, Pigment Yellow 219, Pigment Red 38, Pigment Red 144, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 262, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 274, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34 o Pigment Brown 41; unos pigmentos de β -naftol- y naftol AS, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 53:1, Pigment Red 112, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 170, Pigment Red 184, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 210, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 256, Pigment Orange 5, Pigment Orange 38 o Pigment Brown 1; unos pigmentos azoicos y complejos con metales enlacados, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 57:1, Pigment Red 257, Pigment Orange 68 o Pigment Orange 70; unos pigmentos de bencimidazolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 194, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 185, Pigment Red 208, Pigment Violet 32, Pigment Orange 36, Pigment Orange 62, Pigment Orange 72 o Pigment Brown 25; unos pigmentos de isoindolinona y de isoindolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 139 o Pigment Yellow 173; unos pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 15:6, Pigment Blue 16, Pigment Green 7 o Pigment Green 36; unos pigmentos de antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, indantrona, perileno, perinona y tioíndigo, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 196, Pigment Red 122, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Red 263, Pigment Blue 60, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23 o Pigment Orange 43; unos pigmentos de triarilcarbonio, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 169, Pigment Blue 56 o Pigment Blue 6; unos pigmentos de dicetopirrololpirrol, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 264, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Orange 71, Pigment Orange 73 y Pigment Orange 81,
- Además son apropiados unos colorantes enlacados tales como barnices de Ca, Mg y Al de unos colorantes que contienen grupos de ácido sulfónico y/o de ácido carboxílico.
- Unos pigmentos inorgánicos apropiados son, por ejemplo, dióxidos de titanio, sulfuros de zinc, óxidos de zinc, óxidos de hierro, magnetitas, óxidos de hierro y manganeso, óxidos de cromo, azul ultramarino, óxidos de níquel o cromo, antimonio y titanio, rutilos de manganeso y titanio, óxidos de cobalto, óxidos mixtos del cobalto y del aluminio; pigmentos de rutilo en fases mixtas; sulfuros de los elementos de las tierras raras, espinelas del cobalto con níquel y zinc, espinelas que se basan en hierro y cromo con cobre, zinc así como manganeso, vanadatos de bismuto, así como pigmentos en forma de mezclas. En particular se utilizan los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 184, Pigment Yellow 53, Pigment Yellow 42, Pigment Yellow Brown 24, Pigment Red 101, Pigment Blue 28, Pigment Blue 36, Pigment Green 50, Pigment Green 17, Pigment Black 11, Pigment Black 33 así como Pigment White 6. De manera preferida se utilizan también con frecuencia unas mezclas de pigmentos inorgánicos. Asimismo se utilizan con frecuencia unas mezclas de pigmentos orgánicos con pigmentos inorgánicos.
- En lugar de dispersiones pigmentarias se pueden producir también unas dispersiones, que como materiales sólidos contienen por ejemplo menas finamente divididas naturales, minerales, sales difícilmente solubles o insolubles, partículas de ceras o materiales sintéticos, colorantes, agentes fitoprotectores y plaguicidas, agentes absorbentes de rayos UV, agentes aclaradores ópticos y estabilizadores de la polimerización.
- Los copolímeros (componente ii) poseen un peso molecular de 10^3 g/mol a 10^9 g/mol, de manera especialmente preferida de 10^3 a 10^7 g/mol, de manera especialmente preferida de 10^3 a 10^5 g/mol. Estos polímeros se pueden preparar mediante una polimerización catalizada por radicales de los monómeros [A], [B], [C] y [D] descritos a continuación. A continuación de la polimerización, el polímero no iónico obtenido de esta manera es convertido químicamente en funcionalidades aniónicas. Unas funcionalidades aniónicas son por ejemplo SO_3M , CH_2COOM , PO_3M_2 o un sulfosuccinato. Puesto que la conversión química del polímero no iónico en funcionalidades aniónicas no se efectúa en la mayor parte de los casos de manera cuantitativa, resulta en la mayor parte de los casos una mezcla de un polímero convertido ($\text{QM} = \text{SO}_3\text{M}$, CH_2COOM , PO_3M_2 , sulfosuccinato) y de otro no convertido ($\text{QM} = \text{H}$) Esta mezcla no es prácticamente separable y se emplea tal como está en la preparación pigmentaria conforme al invento. El procedimiento de preparación se describe en el documento DE 10 2008 038 071.
- Los copolímeros poseen unos usuales grupos situados en los extremos, que se forman mediante la iniciación de la polimerización catalizada por radicales o mediante reacciones de transferencia de cadenas o mediante reacciones de rotura de cadenas, por ejemplo un protón, un grupo a base de un agente iniciador de radicales o un grupo que contiene azufre procedente de un reactivo de transferencia de cadenas.

En los copolímeros, la proporción molar de los monómeros es de manera preferida de 0,1 a 90 % para el monómero [A], de 0,1 a 90 % para el monómero [B], de 0,1 a 90 % para el monómero [C] y de 0,1 a 90 % para el monómero [D], dando 100 % la suma de las proporciones molares.

De manera especialmente preferida, la proporción molar de los monómeros está situada en 0,1 a 70 % para monómero [A], en 10 a 80 % para el monómero [B], en 0,1 a 50 % para el monómero [C] y en 0,1 a 50 % para el monómero [D].

El monómero [A] es un compuesto de la Fórmula (III)

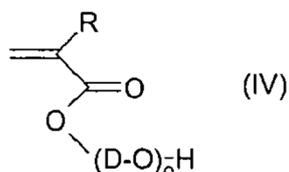


en la que A, B, R, n y m son como se han definido precedentemente.

Las unidades de óxido de alquileo (A-O)_m y (B-O)_n pueden presentarse dispuestas o bien estadísticamente o, en el caso de una forma de realización preferida, a modo de bloques. En una forma de realización preferida (A-O)_m representa unidades de óxido de propileno y (B-O)_n representa unidades de óxido de etileno, o (A-O)_m representa unidades de óxido de etileno y (B-O)_n representa unidades de óxido de propileno, siendo la proporción molar de las unidades de óxido de etileno de manera preferida de 50 a 98 %, en particular de 60 a 95 %, de manera especialmente preferida de 70 a 95 %, referida a la suma (100 %) de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno.

La suma de las unidades de óxido de alquileo puede ser en principio n + m = 2 hasta 1.000 de manera preferida de 2 hasta 500, en particular de 2 hasta 100, de manera especialmente preferida de 5 hasta 50.

El monómero [B] es un compuesto de la fórmula (IV)



en la que D, R y o son como se han definido precedentemente.

El monómero [C] es un compuesto de la Fórmula (Va) o (Vb):



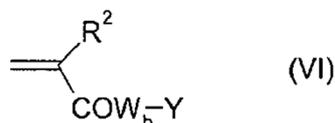
en la que X_a, Z_a, Z_b, Z_c, X_b, W_a y R¹ son como se han definido precedentemente.

A los monómeros [C] pertenecen por ejemplo los/las siguientes ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: de fenilo, bencilo, toliilo, 2-fenoxietilo, fenetilo.

Otros monómeros [C] son unos monómeros vinil-aromáticos tales como estireno y sus derivados, tales como por ejemplo vinil-tolueno, alfa-metil-estireno. En el caso de la unidad aromática se puede tratar también de radicales heteroaromáticos tal como p.ej. en el 1-vinil-imidazol.

Unos monómeros [C] especialmente preferidos pueden ser: estireno, 1-vinil-imidazol, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-fenoxietilo y metacrilato de fenetilo.

El monómero [D] es un compuesto de la Fórmula (VI)



en la que R^2 , W_b e Y son como se han definido precedentemente.

A los monómeros [D] pertenecen por ejemplo los/las siguientes ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, 2-etil-hexilo, 3,3-dimetil-butilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, laurilo, cetilo, estearilo, behenilo, ciclohexilo, trimetil-ciclohexilo, t-butil-ciclohexilo, bornilo, isobornilo, adamantilo, (2,2-dimetil-1-metil)propilo, ciclopentilo, 4-etil-ciclohexilo, 2-etoxi-etilo, tetrahidrofurfurilo y tetrahidropirranilo.

Unos monómeros [D] preferidos son los siguientes ésteres alquílicos o respectivamente las siguientes alquil-amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: de metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etoxi-etilo, miristilo, octadecilo y de manera especialmente preferida 2-etil-hexilo y laurilo.

10 Como componente (iii) se utilizan en la mayor parte de los casos unos compuestos catiónicos, aniónicos, anfóteros, o no ionógenos, que favorecen la mojadura de los pigmentos (agentes humectantes, agentes de mojadura), por ejemplo unos alquilsulfatos tales como p.ej. un laurilsulfato, un ácido alquilbencenosulfónico, unos productos de alcoxilación de cadena corta tales como p.ej. alcohol laurílico que ha reaccionado con aproximadamente 5 moles de óxido de etileno o alquinodiolos.

15 Como componente (iv) de las preparaciones pigmentarias conformes al invento sirven unos usuales agentes dispersivos y unos agentes tensioactivos o mezclas de tales sustancias, que se adecuan para la producción de dispersiones pigmentarias acuosas. Usualmente se utilizan unos compuestos activos interfacialmente, aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos.

20 Como componente (v) se emplean por ejemplo agentes espesantes, agentes conservantes, agentes estabilizadores de la viscosidad, agentes auxiliares de molienda y materiales de carga. Otras usuales sustancias aditivas pueden ser agentes anti-sedimentación, agentes fotoprotectores, agentes antioxidantes, agentes desgasificadores/antiespumantes, agentes reductores de la espumación, agentes antiapelmazantes, así como unos aditivos que influyen favorablemente sobre la viscosidad y la reología. Como agentes para la regulación de la viscosidad entran en cuestión p.ej. un poli(alcohol vinílico) y unos derivados de celulosa. Unas resinas naturales o artificiales solubles en agua así como unos polímeros como agentes formadores de películas o respectivamente agentes aglutinantes para la elevación de la resistencia de adherencia y a la abrasión entran asimismo en consideración. Como agentes reguladores del pH pasan a emplearse bases y ácidos orgánicas/os o inorgánicas/os. Unas bases orgánicas preferidas son unas aminas, tales como p.ej. etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, diisopropilamina, aminometilpropanol o dimetilaminometilpropanol. Unas bases inorgánicas preferidas son los hidróxidos de sodio, potasio y litio o amoníaco. Pueden ser un componente (v) también unas grasas y unos aceites de procedencia vegetal y animal, por ejemplo sebo de bovino, grasa de pepita de palma, grasa de coco, aceite de colza, aceite de girasol, acetite de linaza, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cacahuete y aceite de ballena, aceites de semillas de algodón, aceite de maíz, aceite de adormidera, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de nabina, aceite de alazor, aceite de soja, aceite de cardo, aceite de girasol, aceite de arenque y aceite de sardina. También los ácidos grasos superiores saturados e insaturados son unos aditivos de uso corriente, p.ej. ácido palmítico, ácido ciprílico, ácido caprínico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido gadoleico, ácido erúxico y ácido ricinoleico, así como sus sales.

40 Es objeto del presente invento también un procedimiento para la producción de las preparaciones pigmentarias conformes al invento, caracterizado por que el componente (i) en forma de polvo, granulado o torta de prensa acuosa se dispersa en presencia de agua así como de los componentes (ii) y eventualmente (iii), (iv), y (v). Preferiblemente, los componentes (ii) y eventualmente uno o varios de los componentes (iii), (iv) y (v) en primer lugar se mezclan y homogeneizan, luego el componente (i) se introduce con agitación en la mezcla previamente dispuesta, siendo el componente (i) empastado y dispersado previamente. Según sea la dureza de los granos del componente (i), a continuación se dispersa finamente o se distribuye finamente eventualmente mediando enfriamiento con ayuda de un equipo de molienda o dispersamiento. Para ello se pueden utilizar mecanismos de agitación, dispositivos disolvedores (agitadores de dientes de sierra), molinos de rotor y estator, molinos de bolas, molinos de borlas con mecanismo de agitación tales como molinos de arena y de perlas, mezcladores rápidos, equipos amasadores, molinos de cilindros o molinos de perlas de alto rendimiento. El dispersamiento fino o respectivamente la molienda se efectúa hasta conseguir la deseada distribución de granos y puede efectuarse a unas temperaturas comprendidas en el intervalo de 0 a 100 °C convenientemente a una temperatura comprendida entre 10 y 70 °C, preferiblemente a 20 hasta 60 °C. A continuación del fino dispersamiento se ajusta con agua desionizada a una concentración de aproximadamente 20 % y la dispersión se seca con ayuda de un secador por atomización. Se obtiene un polvo seco o respectivamente un granulado según sea la elección de los parámetros de desecación.

Las preparaciones pigmentarias secas conformes al invento son apropiadas para la pigmentación y tinción de materiales naturales y sintéticos de todo tipo, en particular de pinturas acuosas, agentes colorantes en dispersión y para barnices (barnices en dispersión) y barnices que contienen disolventes. Además, las preparaciones

pigmentarias conformes al invento son apropiadas para la tinción de materiales macromoleculares de todo tipo, p.ej. de materiales fibrosos naturales y sintéticos, preferiblemente fibras de celulosa, también para la tinción en masa de papel tal como para la tinción de materiales estratificados. Otros usos son la producción de tintas de impresión y en este caso por ejemplo tintas para la estampación de materiales textiles, tintas para la flexografía, para la impresión decorativa y en huecograbado, tintas para papeles pintados, barnices diluibles con agua, sistemas protectores de la madera, tinciones en hilatura de viscosa, barnices, también barnices en polvo, tripas de embutidos, simientes, agentes fertilizantes, vidrio, en particular botellas de vidrio así como para la tinción en masa de tejas de tejados, para la tinción de morteros, hormigón, mordientes de madera, minas de lápices de colores, rotuladores de fieltro, ceras, parafinas, tintas chinas, pastas para bolígrafos, gredas, agentes de lavado y limpieza, agentes para la limpieza de los zapatos, productos de látex, agentes abrasivos así como para la tinción de materiales sintéticos o respectivamente de materiales de alto peso molecular. Unos materiales orgánicos de alto peso molecular son por ejemplo unos éteres y ésteres de celulosa, tales como una etilcelulosa, una nitrocelulosa, un acetato de celulosa o un butirato de celulosa, resinas naturales o resinas artificiales, tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, p.ej. aminoplastos, en particular resinas de urea y melamina con formaldehído, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas, tales como poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polietileno, polipropileno, poli(acrilonitrilo), poli(ésteres de ácido acrílico), poliamidas, poliuretanos o poliésteres, caucho vulcanizado, caseína, latexes, una silicona, una resina de silicona, individualmente o en mezcla.

Por lo demás las preparaciones pigmentarias conformes al invento son apropiadas para la producción de tintas de impresión para el empleo en todas las convencionales impresoras de chorros de tinta, en particular para las que se basan en el procedimiento de chorros de burbujas (bubble-jet) o piezoeléctrico. Con estas tintas de impresión se pueden imprimir y estampar papel así como materiales fibrosos naturales o sintéticos, láminas y materiales sintéticos. Además de ello las preparaciones pigmentarias conformes al invento se pueden utilizar para la impresión o estampación de los más diferentes tipos de materiales de sustrato revestidos o no revestidos, así, p.ej., para la impresión o estampación de cartulina, cartón, madera, y materiales de madera, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales cerámicos, vidrios, fibras de vidrio y cerámicas, materiales inorgánicos, hormigón, cuero, alimentos, cosméticos, piel y pelos. El material de sustrato puede en este caso estar estructurado de modo bidimensionalmente plano o extendido en el espacio, es decir tridimensionalmente, y pueden ser impresos o revestidos tanto totalmente como sólo parcialmente.

Las preparaciones pigmentarias conformes al invento son apropiadas de ello como agentes colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos tal como p.ej. tóneres en polvo de un solo componente o de dos componentes también denominados reveladores de un solo componente o de dos componentes), tóneres magnéticos, tóneres líquidos, tóneres de látex, tóneres de polimerización así como tóneres especiales.

Además de ello, las preparaciones pigmentarias conformes al invento son apropiadas como agentes colorantes en tintas, de manera preferidas tintas para la impresión por chorros de tinta, tales como p.ej. constituidas sobre una base acuosa o no acuosa ("solvent based = basados en disolventes"), tintas en microemulsión, tintas endurecibles por rayos UV así como en aquellas tintas que funcionan de acuerdo con el procedimiento de fusión en caliente.

Además de ello las preparaciones pigmentarias conformes al invento puede ser empleadas también como agentes colorantes para filtros cromáticos ("color filter = filtros de color") para "flat panel displays = presentadores visuales de paneles planos", para la generación de color tanto aditiva como subtractiva, además para "photo resists = capas de reserva fotosensibles", así como agentes colorantes para tintas electrónicas ("Electronic Inks" o respectivamente "e-inks") o para papel electrónico ("Electronic Paper" o respectivamente "e-paper").

Producción de los agentes dispersivos copoliméricos (ii):

Prescripción de síntesis 1 (polimerización)

En un matraz provisto con un agitador, un refrigerante de reflujo, un termómetro interno y un sistema de introducción de nitrógeno se disponen previamente en un disolvente el monómero [A], el monómero [B], el monómero [C], el monómero [D] y el agente regulador del peso molecular mediando introducción de nitrógeno en las partes en peso indicadas en las siguientes Tablas. Luego la temperatura se lleva a 80 °C mediando agitación y en el transcurso de una hora se añade dosificadamente una solución del agente iniciador. Se sigue agitando a esta temperatura todavía durante 2 horas, y luego el disolvente se elimina en vacío.

Prescripción de síntesis 2:

Prescripción general de síntesis para la conversión química de los polímeros obtenidos según la prescripción de síntesis 1 en unos copolímeros aniónicos con grupos étersulfato en las cadenas laterales:

El copolímero se dispone previamente bajo nitrógeno en un matraz con ácido amidosulfónico y urea. Luego se calienta a 100 °C durante 4 horas mediando agitación. A continuación el valor del pH se ajusta a 6,5 hasta 7,5 con una lejía de sosa acuosa al 50 % en peso. Por medio de una espectroscopia de RMN se puede determinar un grado de conversión de > 95 % en la correspondiente sal de amonio - éster de ácido sulfúrico.

Prescripción de síntesis 3:

Prescripción general de síntesis para la conversión de los polímeros obtenidos según la prescripción de síntesis 1 en copolímeros aniónicos con grupos de sulfosuccinato en las cadenas laterales:

5 El copolímero se dispone previamente en un matraz bajo nitrógeno. Luego se añaden anhídrido de ácido maleico e hidróxido de sodio y mediante agitación se calienta a una temperatura de 75 hasta 85 °C. A esta temperatura se agita durante tres horas y a continuación se añade dosificadamente una solución acuosa (al 10 % en peso) de sulfito de sodio. A 60 hasta 70 °C se agita hasta la terminación de la reacción y finalmente el valor del pH se ajusta con una lejía de sosa acuosa al 50 % en peso a un pH de 7.

10 Las siguientes dos Tablas contienen unos ejemplos de síntesis en dos etapas, en las que el polímero se prepara en primer lugar de acuerdo con la prescripción de síntesis 1 y luego el derivado aniónico del polímero se prepara de acuerdo con la prescripción de síntesis 2 o 3.

ES 2 607 449 T3

| Ejemplo N° | | 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 | | | | | | 86,0 | |
| | Metacrilato de fenetilo | | | | 0,4 | | | | | | 93,6 |
| | Metacrilato de 2-fenoxietilo | | | | | | | 0,4 | | | |
| 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 | | | |
| | Éster vinílico de ácido neodecanoico | | | | | | | | | 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 |
| | Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis | 2 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| | Ácido amidosulfónico | 17,4 | | 6,4 | 6,8 | | | 23,1 | | 33,1 | 4,3 |
| | Urea | 0,3 | | 0,1 | 0,1 | | | 0,4 | | 0,6 | 0,1 |
| | Anhidrido de ácido maleico | | 15,0 | | | 8,3 | 22,1 | | 18,3 | | |
| | NaOH | | 0,9 | | | 0,5 | 1,32 | | 1,09 | | |
| | Solución de sulfito de sodio (al 10 % en agua) | | 19,2 | | | 10,7 | 28,5 | | 23,5 | | |

ES 2 607 449 T3

| Ejemplo N° | | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|--------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Monómero [A] | Poliglicol 1 | | | | | | 155,4 | | | 212,7 | 57,3 |
| | Poliglicol 2 | 195,5 | | | 199,0 | | | | | | |
| | Poliglicol 3 | | | 66,9 | | | | 324,7 | | | |
| | Poliglicol 4 | | 0,4 | | | 246,9 | | | 373,4 | | |
| Monómero [B] | Poliglicol 6 | 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 | | | |
| | Éster vinílico de ácido neodecanoico | | | | | | | | 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 |
| | Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 3 |
| | Ácido amidosulfónico | 12,4 | 24,1 | | 25,3 | | 21,2 | | 17,8 | 28,9 | |
| | Urea | 0,2 | 0,4 | | 0,4 | | 0,4 | | 0,3 | 0,5 | |
| | Anhídrido de ácido maleico | | | 3,6 | | 13,3 | | 17,5 | | | 8,8 |
| | NaOH | | | 0,2 | | 0,8 | | 1,0 | | | 0,5 |
| | Solución de sulfito de sodio (al 10 % en agua) | | | 4,6 | | 17,1 | | 22,5 | | | 11,3 |

Composición del monómero [A]:

- Poliglicol 1 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol) (fórmula (III), $m = 2$, $n = 3-4$; (A-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aprox. 350 g/mol
- Poliglicol 2 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol) (fórmula (III), $m = 2$, $n = 12-13$; (A-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aprox. 750 g/mol
- Poliglicol 3 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol) (fórmula (III), $m = 2$, $n = 17-19$; (A-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aprox. 1.000 g/mol
- Poliglicol 4 Monoéster de ácido metacrílico de poli(alquilenglicol) (fórmula (III), $m = 2$, $n = 40-42$; (A-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$, (B-O) corresponde a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, masa molecular aprox. 2.000 g/mol

Composición del monómero [B]:

- Poliglicol 5 Monoéster de ácido metacrílico de poli(propilenglicol) (fórmula (IV), $o = 4-5$; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, masa molecular aprox. 350 g/mol
- Poliglicol 6 Monoéster de ácido metacrílico de poli(propilenglicol) (fórmula (IV), $o = 15-16$; (D-O) corresponde a $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, masa molecular aprox. 1.000 g/mol

AMBN = 2,2'-Azobis(2-metil-butironitrilo)

Producción de una preparación pigmentaria:

- 5 El polímero se empastó en agua desionizada o bien en forma de un polvo, un granulado o una torta de prensa, juntamente con el agente dispersivo y los otros aditivos y luego se homogeneizó y dispersó previamente con un aparato disolvedor (p.ej. de la entidad VMA-Getzmann GmbH, Tipo AE3-M1) o con otro equipo apropiado. El subsiguiente fino dispersamiento se efectuó con ayuda de un molino de perlas (p.ej. con el AE3-M1 de VMA-Getzmann GmbH) o sino con otro apropiado equipo dispersador, efectuándose la molienda con perlas de silicuarcita o perlas de un óxido mixto de zirconio del tamaño $d = 1$ mm mediando enfriamiento hasta obtener la fuerza cromática y la colorística deseadas. A continuación, los cuerpos de molienda se separaron, la preparación pigmentaria se aisló y se ajustó con agua desionizada a una concentración de aproximadamente 20 % y se secó con ayuda de un aparato secador por atomización de la entidad Büchi (Büchi 190) Se obtuvo un polvo seco.

Evaluación de una preparación pigmentaria

- 15 La determinación de la fuerza cromática y del tono de color se efectuó de acuerdo con la norma DIN 55986. Se ensayaron la dispersión pigmentaria acuosa y el polvo seco (para la fuerza cromática y las compatibilidades con el medio que se ha de teñir) en un agente colorante en dispersión habitual basada en agua, para pinturas de interiores y en un habitual barniz que contiene disolventes. Para el ensayo de frotamiento "Rub-Out-Test" la pintura, después de haberla mezclado con la dispersión pigmentaria, se aplicó sobre una tarjeta de barniz. A continuación se frotó
- 20 posteriormente con el dedo sobre la parte posterior de una tarjeta barnizada. Se presentaba una incompatibilidad cuando la superficie frotada posteriormente está entonces teñida más intensamente que la superficie colindante, que no ha sido tratada previamente (el ensayo "Rub-Out-Test" se describe en el documento DE 2 638 946).

- 25 La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (Roto Visco 1) de la entidad Haake a 20 °C (cono de titanio: $\varnothing 60$ mm, 1°), siendo investigada la dependencia de la viscosidad con respecto del gradiente de cizalladura en un intervalo entre 0 y 200 s^{-1} . Las viscosidades se midieron con un gradiente de cizalladura de 60 s^{-1} .

Para una evaluación de la estabilidad en almacenamiento de las dispersiones la viscosidad se midió directamente después de haber producido la preparación así como después de un almacenamiento a 50 °C durante cuatro semanas.

- 30 Las preparaciones pigmentarias descritas en los siguientes Ejemplos se produjeron de acuerdo con el procedimiento descrito con anterioridad, utilizándose los siguientes componentes en las cantidades indicadas de tal manera que resultan 100 partes de la preparación pigmentaria. En el siguiente Ejemplo las partes significan partes en peso:

Ejemplo 1

| | |
|-----------|--|
| 35 Partes | C.I. Pigment Gelb 74 |
| 14 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 1 (Tabla) |
| 1 Parte | Humectante |
| 50 Partes | Agua |

Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|--|
| 70 Partes | C.I. Pigment Gelb 74 |
| 28 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 1 (Tabla) |
| 2 Partes | Humectante |

5 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella es asimismo todavía capaz de fluir después de un almacenamiento a 50 °C durante 28 días. La viscosidad después de la producción es de 1,26 Pa·s. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En 10 ambos sistemas de agentes colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 2

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Rot 168 |
| 5 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 18 (Tabla) |
| 10 Partes | Componente (iv), éter-sulfato |
| 50 Partes | Agua |

15 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Rot 168 |
| 10 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 18 (Tabla) |
| 20 Partes | Componente (iv), éter-sulfato |

20 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out muestra solamente muy pequeñas diferencias en la fuerza cromática en comparación con la superficie tratada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 3

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Rot 122 |
| 5 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 11 (Tabla) |
| 10 Partes | Componente (iv), éter sulfato |
| 50 Partes | Agua |

25 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Rot 122 |
| 10 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 11 (Tabla) |
| 20 Partes | Componente (iv), éter sulfato |

- 5 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 4

| | |
|-----------|--|
| 35 Partes | C.I. Pigment Schwarz 7 |
| 14 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 3 (Tabla) |
| 1 parte | Humectante |
| 50 Partes | Agua |

- 10 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|--|
| 70 Partes | C.I. Pigment Schwarz 7 |
| 28 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 3 (Tabla) |
| 2 Partes | Humectante |

- 15 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out muestra solamente muy pequeñas diferencias en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormnte. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella es asimismo todavía capaz de fluir después de un almacenamiento a 50 °C durante 28 días. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.
- 20

Ejemplo 5

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Blau 15:3 |
| 5 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 9 (Tabla) |
| 10 Partes | Componente (iv), compuesto etoxilado de alcohol |
| 50 Partes | Agua |

- 25 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Blau 15:3 |
| 10 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 9 (Tabla) |
| 20 Partes | Componente (iv), compuesto etoxilado de alcohol |

- 30 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out muestra solamente muy pequeñas diferencias en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.
- 35

Ejemplo 6

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Grün 7 |
| 14 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 15 (Tabla) |
| 1 parte | Humectante |
| 50 Partes | Agua |

Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

5

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Grün 7 |
| 28 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 15 (Tabla) |
| 2 Partes | Humectante |

La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento a 50 °C durante 28 horas es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

10

15

Ejemplo 7

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Blau 15 |
| 5 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 17 (Tabla) |
| 10 Partes | Componente (iv), éter-sulfato |
| 50 Partes | Agua |

Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

20

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Blau 15 |
| 10 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 17 (Tabla) |
| 20 Partes | Componente (iv), éter-sulfato |

La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

25

Ejemplo 8

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Rot 101 |
| 14 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 10 (Tabla) |
| 1 parte | Humectante |
| 50 Partes | Agua |

30

Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

ES 2 607 449 T3

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Rot 101 |
| 28 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 10 (Tabla) |
| 2 Partes | Humectante |

5 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento a 50 °C durante 28 horas es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 9

| | |
|-----------|--|
| 35 Partes | C.I. Pigment Gelb 42 |
| 5 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 8 (Tabla) |
| 10 Partes | Componente (iv), éter fosforado |
| 50 Partes | Agua |

15 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|--|
| 70 Partes | C.I. Pigment Gelb 42 |
| 10 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 8 (Tabla) |
| 20 Partes | Componente (iv), éter fosforado |

20 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

25 Ejemplo 10

| | |
|-----------|--|
| 35 Partes | C.I. Pigment Violet 23 |
| 14 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 3 (Tabla) |
| 1 parte | Humectante |
| 50 Partes | Agua |

Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|--|
| 70 Partes | C.I. Pigment Violet 23 |
| 28 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 3 (Tabla) |
| 2 Partes | Humectante |

30 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento a 50 °C durante 28 horas es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una

35

alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 11

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Gelb 97 |
| 5 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 20 (Tabla) |
| 10 Partes | Componente (iv), éter sulfato |
| 50 Partes | Agua |

5 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Gelb 97 |
| 10 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 20 (Tabla) |
| 20 Partes | Componente (iv), éter sulfato |

10 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 12

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Rot 112 |
| 14 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 14 (Tabla) |
| 1 Parte | Humectante |
| 50 Partes | Agua |

20 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se despreja un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Rot 112 |
| 28 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 14 (Tabla) |
| 2 Partes | Humectante |

25 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento a 50 °C durante 28 horas es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

Ejemplo 13

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Grün 50 |
| 5 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 6 (Tabla) |
| 10 Partes | Componente (iv), Compuesto etoxilado de alcohol |
| 50 Partes | Agua |

Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Grün 50 |
| 10 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 6 (Tabla) |
| 20 Partes | Componente (iv), Compuesto etoxilado de alcohol |

- 5 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.
- 10

Ejemplo 14

| | |
|-----------|--|
| 35 Partes | C.I. Pigment Schwarz 33 |
| 14 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 4 (Tabla) |
| 1 Parte | Humectante |
| 50 Partes | Agua |

- 15 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|--|
| 70 Partes | C.I. Pigment Schwarz 33 |
| 28 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 4 (Tabla) |
| 2 Partes | Humectante |

- 20 La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. La dispersión se manifiesta como capaz de fluir y estable, puesto que ella, después de un almacenamiento a 50 °C durante 28 horas es asimismo todavía capaz de fluir. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.
- 25

Ejemplo 15

| | |
|-----------|---|
| 35 Partes | C.I. Pigment Weiß 6 |
| 5 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 17 (Tabla) |
| 10 Partes | Componente (iv), amina etoxilada |
| 50 Partes | Agua |

- 30 Después de haber secado, la preparación pigmentaria tiene la siguiente composición, en el presente caso se desprecia un contenido residual de agua de aproximadamente 1 %:

| | |
|-----------|---|
| 70 Partes | C.I. Pigment Weiß 6 |
| 10 Partes | Polímero del Ejemplo de síntesis 17 (Tabla) |
| 20 Partes | Componente (iv), amina etoxilada |

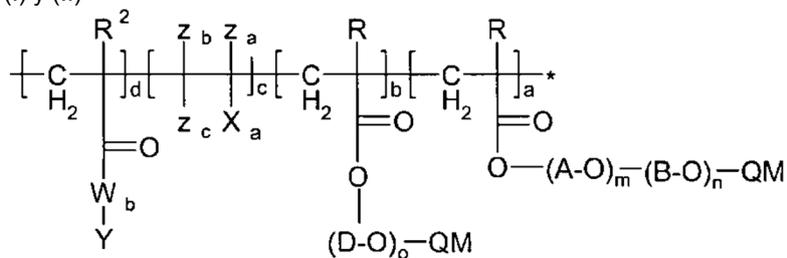
La preparación pigmentaria acuosa tiene en la dispersión de color blanco y en el barniz una alta fuerza cromática y es estable. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente. El polvo seco se puede incorporar con agitación espontáneamente en la

ES 2 607 449 T3

dispersión de color blanco basada en agua y en el barniz que contiene disolventes. Se agita durante 3 minutos con la mano. En ambos sistemas de colorantes se obtiene una alta fuerza cromática así como una aplicación exenta de motas, que es estable frente a la floculación. El ensayo de Rub-Out no muestra ninguna diferencia en la fuerza cromática en comparación con la superficie frotada posteriormente.

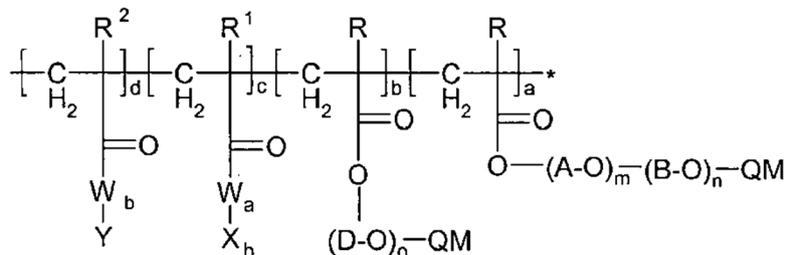
REIVINDICACIONES

- 5 1. Una preparación pigmentaria, que contiene
 (i) por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
 (ii) un agente dispersivo de la Fórmula (I) o (II), o unas mezclas de los agentes dispersivos de la las Fórmulas (I) y (II)



(I)

10



(II)

realizándose que

a = 0,001 - 0,9;

b = 0,001 - 0,9;

15 c = 0,001 - 0,9;

d = 0,001 - 0,9;

siendo la suma de a + b + c + d igual a 1;

- 20 A representa un alquileo de C₂ a C₄, y
 B representa un alquileo de C₂ a C₄ diferente de A,
 R representa hidrógeno o metilo,
 m es un número de 1 a 500,
 n es un número de 1 a 500,
 siendo la suma de m + n igual a 2 hasta 1.000;

25 D representa un alquileo de C₃,
 o es un número de 2 a 500,

X_a representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente contiene heteroátomos del conjunto de N, O y S,

30 Z_a representa H o un alquilo de (C₁-C₄),

Z_b representa H o un alquilo de (C₁-C₄),

Z_c representa H o un alquilo de (C₁-C₄);

R¹ representa hidrógeno o metilo,

X_b representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente contiene heteroátomos del conjunto de N, O y S,

35 W_a representa oxígeno o el grupo NH;

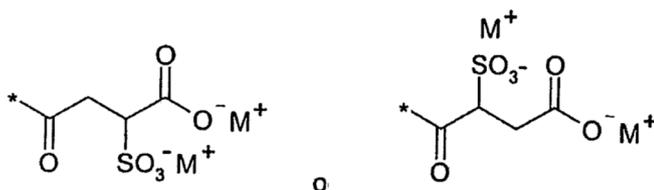
R² representa hidrógeno o metilo,

Y representa un radical hidrocarbilo alifático con 1 hasta 30 átomos de C, que puede ser lineal o ramificado o también cíclico y que puede contener heteroátomos del conjunto de N, O y S, así como puede ser insaturado,

40 W_b representa oxígeno o el grupo NH;

Q representa SO₃, CH₂COO, PO₃M,

o QM significa



y M representa H, un catión metálico o un ion de amonio, un ion de amonio alquilado o una combinación de ellos.

2. Una preparación pigmentaria de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene en el estado seco de 30 a 90 % en peso de un componente (i).
- 5 3. Una preparación pigmentaria de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que contiene en el estado seco de 0,1 a 30 % en peso de un componente (ii).
4. Una preparación pigmentaria de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que como componente contiene
 - (i) de 60 a 85 % en peso,
 - (ii) de 10 a 30 % en peso de,
 en cada caso referido al peso total de la preparación pigmentaria seca.
- 10 5. Una preparación pigmentaria de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que el pigmento orgánico es un pigmento monoazoico, disazoico, azoico enlacado, de β -naftol, de naftol AS, de bencimidazolona, de condensación disazoico, de compuesto complejo azoico con un metal, de ftalocianina, de quinacridona, de perileno, de perinona, de tioíndigo, de antantrona, de antraquinona, de flavantrona, de indantrona, de isoviolantrona, de pirantrona, de dioxazina, de quinoftalona, de isoindolinona, de isoindolina o de dicetopirrolpirrol o un negro de carbono.
- 15 6. Una preparación pigmentaria de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que las unidades de óxido de alquileo ($A-O$)_m y ($B-O$)_n del monómero [A] se presentan dispuestas a modo de bloques.
- 20 7. Un procedimiento para la producción de una preparación pigmentaria de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que el componente (i) se dispersa en forma de un polvo, un granulado o una torta de prensa acuosa en presencia de agua así como del componente (ii).
- 25 8. Una utilización de una preparación pigmentaria de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, para la pigmentación y la tinción de materiales naturales y sintéticos.
9. Una utilización de acuerdo con la reivindicación 8, para la pigmentación de pinturas acuosas, agentes colorantes en dispersión y para barnices, y barnices que contienen disolventes.