(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 614 413**

(51) Int. CI.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***C09D 5/02*** | (2006.01) | ***D21H 21/28*** | (2006.01) |
| ***C09D 5/03*** | (2006.01) | | |
| ***C09C 1/56*** | (2006.01) | | |
| ***C09C 3/00*** | (2006.01) | | |
| ***C09C 3/10*** | (2006.01) | | |
| ***C09C 3/08*** | (2006.01) | | |
| ***C09B 67/08*** | (2006.01) | | |
| ***C09B 69/10*** | (2006.01) | | |
| ***C09D 11/322*** | (2014.01) | | |
| ***C09D 17/00*** | (2006.01) | | |

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2007 PCT/EP2007/005820**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.11.2016 WO2008011963**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2007 E 07764980 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2066752**

(54) Título: **Dispersión polimérica acuosa coloreada, su producción y utilización**

(30) Prioridad:

**25.07.2006 DE 102006034239**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**31.05.2017**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**HEINRICHS, FRANZ-LEO;**
**BIALY, ANAIS;**
**SAITMACHER, KLAUS y**
**RITTER, JOSEF**

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

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

Dispersión polimérica acuosa coloreada, su producción y utilización

Se emplean dispersiones poliméricas en muchos usos. Para la tinción se pueden emplear tanto colorantes como también pigmentos. A causa de la más alta estabilidad frente a la luz y a la intemperie se prefieren los pigmentos en aplicaciones acuosas. En el caso de sistemas pigmentados, sin embargo, son problemáticas sobre todo la estabilidad del preparado y la fijación sobre el substrato o en el agente aglutinante, asimismo no siempre son satisfactorios el efecto cromático y el brillo. Con el fin de prevenir estos problemas, constituye estado de la técnica proveer de unos revestimientos polares a los pigmentos y estabilizarlos mediante ciertas adiciones.
Así, en el documento de patente japonesa JP 2000 239 392 se describe la adición de una resina autoemulsionable en un disolvente compatible con agua. En el caso de este tratamiento, sobre la superficie del pigmento se forma una película polimérica, que simplifica el dispersamiento del pigmento en sistemas acuosos.
En el documento JP 2000 239 392 se describe el empleo de dispersiones de poliuretanos/acrilatos. La adición de tales dispersiones poliméricas a una dispersión de pigmento conduce asimismo a un revestimiento polar. Los pigmentos son estables en agua y en disolventes y muestran una buena estabilidad en almacenamiento. Tales productos se recomiendan para el empleo en revestimientos o tintas.
En el documento de solicitud de patente europea EP-A-1 614 721 se someten a tratamiento los pigmentos con un polímero constituido a base de monómeros hidrófobos e hidrófilos y de compuestos que contienen grupos de uretano.
En el documento EP-A-1 035 178 se describe un tratamiento superficial químico para el mejoramiento de la estabilidad en almacenamiento, en este caso la superficie de las partículas de negro de carbono se ajusta a polar por oxidación, y por consiguiente se hace posible un empleo en tintas para el procedimiento de chorros de tinta (Ink-Jet).
Unas dispersiones estables se pueden producir también mediante la adición de componentes activos interfacialmente.
En el caso de los procedimientos expuestos hasta ahora se optimizan la estabilidad y la adherencia pero apenas se mejora el brillo.
Unos revestimientos con ceras son conocidos también para pigmentos, p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. US 5 298 355. Tales preparados, aplicados a partir de agua, no proporcionan películas estables de ningún tipo. El problema consiste en encontrar el equilibrio correcto. Las sustancias activas interfacialmente mejoran la estabilidad, pero disminuyen la estabilidad en agua del material aplicado, las adiciones poliméricas mejoran la dispersabilidad y la adherencia, pero pueden ser desventajosas en los casos del color y del brillo, las ceras proporcionan el brillo deseado, pero son solamente difíciles de aplicar a partir de agua. El documento de solicitud de patente internacional WO 2006/066809 A divulga unas dispersiones pigmentarias acuosas, en las que la superficie del pigmento es revestida con un polímero, sin que queden remanentes unos compuestos vinílicos libres, que podrían reaccionar con otro monómero adicional.

Por lo tanto, se establece la misión de producir unas dispersiones poliméricas coloreadas, formadoras de películas, que sean estables en almacenamiento y proporcionen unas buenas propiedades de adherencia, brillo, efecto cromático y estabilidad frente a la intemperie.

Se encontró que la dispersión polimérica seguidamente expuesta disuelve sorprendentemente el problema planteado por esta misión.

Es objeto del invento una dispersión polimérica coloreada, que como componentes esenciales contiene
(a) un polímero en color preparado por polimerización de un monómero A con otro monómero B, en donde
el monómero A significa un pigmento P, que está revestido con una cera polimerizable D, en cuyo caso la función polimerizable es un grupo etilénicamente insaturado, y
el monómero B es un compuesto etilénicamente insaturado tomado del conjunto formado por los acrilatos o metacrilatos;
(b) por lo menos un aditivo tensioactivo no iónico E que está constituido sobre la base de poliéteres y/o poligliceroles;
(c) por lo menos un aditivo tensioactivo aniónico F que está constituido sobre la base de sulfonatos, sulfatos, fosfonatos, fosfatos o carboxilatos;
(d) agua.

Se prefieren unas dispersiones poliméricas, que están caracterizadas por
2 a 60 % en peso, preferiblemente 5 a 45 % en peso, particularmente 8 a 35 % en peso, del componente (a),
0,1 a 15 % en peso, preferiblemente 0,1 a 12 % en peso, particularmente 0,5 a 5 % en peso, del componente (b),
0,1 a 15 % en peso, preferiblemente 0,1 a 10 % en peso, particularmente 0,5 a 2 % en peso, del componente (c),
10 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 70 % en peso, particularmente de 10 a 60 % en peso, de agua (d),
0 a 20 % en peso, preferiblemente 0,01 a 10 % en peso, particularmente de 0,1 a 5 % en peso, de usuales agentes auxiliares (e),
no sobrepasando la suma de los tantos por ciento en peso un 100 % en peso.

En la dispersión polimérica conforme al invento, el pigmento P puede ser un pigmento cromático orgánico, un pigmento cromático inorgánico, un pigmento blanco, un pigmento de negro de carbono o una combinación de varios pigmentos.

El pigmento cromático orgánico puede ser preferiblemente un pigmento azoico, un pigmento de antantrona, un pigmento de antrapirimidina, un pigmento de quinacridona, un pigmento de quinoftalona, un pigmento de dicetopirrolopirrol, un pigmento de dioxazina, un pigmento de indantrona, un pigmento de isoindolina, un pigmento de isoindolinona, un pigmento de isoviolantrona, un pigmento de perileno, un pigmento de perinona, un pigmento de ftalocianina, un pigmento de pirantrona, un pigmento de pirazoquinazolona, un pigmento de tioíndigo, un pigmento de triarilcarbonio o una combinación de los mismos.

Ejemplos de pigmentos P son:
Pigmentos azoicos:
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 26, 74, 81, 83, 97, 106, 113, 120, 127, 151, 155, 174,176,180, 188, 213, 214;
Pigmentos disazoicos:
C.I. Pigment Orange 16, 34, 44, 72, 108;
Pigmentos de condensación disazoicos:
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221, 242, 262;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221, 242, 262;
C.I. Pigment Yellow 93, 95 y 128;
C.I. Pigment Brown 23 y 41;
Pigmentos de antantrona:
C.I. Pigment Red 168;
Pigmentos de antraquinona:
C.I. Pigment Yellow 147, 177 y 199;
C.I. Pigment Violet 31;
Pigmentos de antrapirimidina:
C.I. Pigment Yellow 108;
Pigmentos de quinacridona:
C.I. Pigment Orange 48 y 49;
C.I. Pigment Red 122, 202, 206 y 209;
C.I. Pigment Violet 19;
Pigmentos de quinoftalona:
C.I. Pigment Yellow 138;
Pigmentos de dicetopirrolopirrol:
C.I. Pigment Orange 71, 73 y 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 y 272;
Pigmentos de dioxazina:
C.I. Pigment Orange 71, 73 y 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 y 272;
Pigmentos de flavantrona:
C.I. Pigment Yellow 24;
Pigmentos de indantrona:
C.I. Pigment Blue 60 y 64;
Pigmentos de isoindolina:
C.I. Pigment Orange 61 y 69;
C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 y 185;
Pigmentos de isoindolinona:
C.I. Pigment Yellow 109, 110 y 173;
Pigmentos de isoviolantrona:
C.I. Pigment Violet 31;
Pigmentos de compuestos complejos con metales:
C.I. Pigment Red 257;
C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 133 y 177;
C.I. Pigment Green 8;
Pigmentos de perinona:
C.I. Pigment Orange 43;
C.I. Pigment Red 194;
Pigmentos de perileno:
C.I. Pigment Black 31 y 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 y 224;
C.I. Pigment Violet 29;
Pigmentos de ftalocianina:

C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,15:3, 15:4, 15:6 y 16;
C.I. Pigment Green 7 y 36;
Pigmentos de pirantrona:
C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216;
Pigmentos de pirazoquinazolona:
C.I. Pigment Orange 67;
C.I. Pigment Red 251;
Pigmentos de tioíndigo:
C.I. Pigment Red 88 y 181;
C.I. Pigment Violet 38;
Pigmentos de triarilcarbonio:
C.I. Pigment Blue 1, 61 y 62;
C.I. Pigment Green 1;
C.I. Pigment Red 81, 81:1 y 169;
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 y 27;
C.I. Pigment Black 1 (negro de anilina);
C.I. Pigment Yellow 101 (amarillo de aldazina);
C.I. Pigment Brown 22.

Unos apropiados pigmentos cromáticos inorgánicos son p.ej.:
Pigmentos blancos: dióxido de titanio (C.I. Pigment White 6), blanco de zinc, óxido de zinc en colores, sulfuro de zinc;
Litopones;
Pigmentos negros: negro de óxido de hierro (C.I. Pigment Black 11), negro de hierro y manganeso, negro de espinela (C.I. Pigment Black 27); negro de carbono (C.I. Pigment Black 7);
Pigmentos cromáticos:
óxido de cromo, verde de óxido de cromo hidrato, verde de cromo (C.I. Pigment Green 48);
verde de cobalto (C.I. Pigment Green 50);
verde ultramarino; azul de cobalto (C.I. Pigment Blue 28 y 36; C.I. Pigment Blue 72);
azul ultramarino; azul de manganeso:
violeta ultramarino, violeta de cobalto y manganeso; rojo de óxido de hierro (C.I. Pigment Red 101);
sulfoseleniuro de cadmio (C.I. Pigment Red 108); sulfuro de cerio (C.I. Pigment Red 265); rojo de molibdato (C.I. Pigment Red 104); rojo ultramarino,
pardo de óxido de hierro (C.I. Pigment Brown 6 y 7), pardo mixto; fases de espinela y corindón (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 y 40), amarillo de cromo y titanio (C.I. Pigment Brown 24); anaranjado de cromo; sulfuro de cerio (C.I. Pigment Red 265);
amarillo de óxido de hierro (C.I. Pigment Yellow 42); amarillo de níquel y titanio (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 y 189); amarillo de cromo y titanio; fases de espinela (C.I. Pigment Yellow 119); sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio y zinc (C.I. Pigment Yellow 37 y 35); amarillo de cromo (C.I. Pigment Yellow 34); vanadato de bismuto (C.I. Pigment Yellow 184);
sulfuro de cerio (C.I. Pigment Red 265);
rojo de molibdato (C.I. Pigment Red 104); rojo ultramarino.

De manera especialmente preferida, el pigmento P es un pigmento amarillo, cian, magenta o negro.

Como ejemplos de pigmentos inorgánicos empleados usualmente como materiales de carga se han de mencionar dióxido de silicio transparente, polvo fino de cuarzo, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, mica natural, greda natural y precipitada y sulfato de bario.
También entran en consideración pigmentos brillantes, tratándose de unos pigmentos en forma de plaquitas constituidos de una sola fase o de múltiples fases, cuyo juego de colores es determinado por la interacción de fenómenos de interferencia, reflexión y absorción. Como ejemplos se han de mencionar plaquitas de aluminio y plaquitas de aluminio, óxido de hierro y mica, revestidas una vez o múltiples veces, particularmente con óxidos metálicos.

El tamaño medio de partículas $d_{50}$ de los pigmentos P está situado preferiblemente en un valor situado entre 50 y 500 nm, particularmente entre 70 nm y 200 nm, de manera especialmente preferida entre 70 y 150 nm.

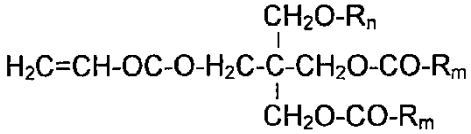
La cera polimerizable D es preferiblemente un producto de reacción de un poliol, de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga y de por lo menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, que puede ser oligomerizado mediante la adición de un ácido dicarboxílico.
Como ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga se pueden emplear todos los ácidos carboxílicos con más de 7 átomos de carbono, pero preferiblemente unos ácidos grasos de $C_8$-$C_{22}$ y ácidos cerosos de $C_{22}$-$C_{50}$, o bien en forma pura o sino preferiblemente en forma de mezclas de productos técnicos tales como p.ej. ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido de girasol, ácido de cera montánica, un compuesto oxidado de parafina o un compuesto

oxidado de olefina. La mezcla de los ácidos está constituida en la mayor parte de los casos de manera tal que el punto de fusión de la mezcla se sitúa por encima de 50°C. Para el aumento del peso molecular, las mezclas de los ácidos carboxílicos de cadenas largas pueden ser reunidas todavía con unas pequeñas proporciones de ácidos dicarboxílicos, tales como ácido adípico, ácido dodecanodioico o ácidos dicarboxílicos de ceras montánicas.

Como polioles se pueden emplear unos alcoholes alifáticos multivalentes con 2 hasta 10 átomos de carbono y con 2 hasta 10 grupos OH, tales como glicoles, glicerol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, alcoholes de azúcares, sorbitol y sus éteres internos, tales como sorbitanos, sus oligómeros, tales como diglicerol, di(pentaeritritol), sus polímeros tales como poliglicoles o poligliceroles o los compuestos alcoxilados de los mencionados polioles.

Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se pueden emplear por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico así como sus anhídridos o ésteres. La estequiometria se escoge de tal manera que se hace reaccionar un mol de un éster parcial de un poliol y un ácido graso con un mol del ácido carboxílico insaturado.

La cera polimerizable D se expondrá a modo de ejemplo con el producto de reacción de pentaeritritol, una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos de cadenas largas constituidos sobre la base de ácidos de ceras montánicas técnicos, y ácido acrílico:



$R_n$ = H, CO-$R_m$, $R_m$ = radical alquilo del ácido de cera montánica.

La producción de la cera polimerizable D puede efectuarse haciendo reaccionar el poliol con el ácido carboxílico alifático de cadena larga para dar un éster parcial, éste se puede convertir ulteriormente por esterificación con un ácido dicarboxílico para dar una cera de poliéster. A este componente éster parcial se fija entonces además un ácido etilénicamente insaturado por medio de una esterificación, de manera tal que resulta un producto reactivo sólido con un punto de fusión situado entre 40 y 90°C. Tales compuestos reactivos son conocidos y som obtenibles en el comercio p.ej. bajo el nombre ®Licomont ER 165 (de Clariant).

Como monómero B se emplean unos compuestos que pueden reaccionar con el grupo funcional etilénicamente insaturado del componente de revestimiento D y se seleccionan entre el conjunto formado por ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres del ácido acrílico, particularmente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de polioles, ésteres del ácido metacrílico, particularmente metacrilato de metilo, y ésteres hidroxialquílicos y ésteres de polioles.

El polímero a) conforme al invento se compone esencialmente de 5 a 95 % en peso, preferiblemente de 20 a 70 % en peso, particularmente de 30 a 60 % en peso, del pigmento P, de 2,5 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, particularmente de 10 a 30 % en peso, de la cera D que ha reaccionado con el monómero B, y de 2,5 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso, particularmente de 10 a 30 % en peso, del monómero B que ha reaccionado con D.

Como aditivo E las dispersiones poliméricas conformes al invento contienen por lo menos un aditivo tensioactivo no iónico constituido sobre la base de poliéteres o poligliceroles. En el caso de los poliéteres se trata particularmente de unos poli(óxidos de alquileno) o de unos productos de reacción de óxidos de alquileno con alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos alifáticos o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos.

Conforme al invento, bajo el concepto de óxido de alquileno debe de entenderse también un óxido de alquileno sustituido con arilo, particularmente óxido de etileno sustituido con fenilo. Junto a los poli(óxidos de alquileno) no mezclados, preferiblemente óxidos de alquileno de $C_2$-$C_4$ y óxidos de alquileno de $C_2$-$C_4$ sustituidos con fenilo, particularmente poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y poli(óxidos de feniletileno), son apropiados sobre todo unos copolímeros de bloques de óxidos de alquileno, pero también unos copolímeros estadísticos de estos óxidos de alquileno. Son muy especialmente apropiados en este contexto unos copolímeros de bloques que tienen bloques de poli(óxido de propileno) y bloques de poli(óxido de etileno) o también bloques de poli(óxido de feniletileno) y bloques de poli(óxido de etileno). Ellos se pueden obtener como unos poli(óxidos de alquileno) no mezclados mediante una reacción de poliadición de los óxidos de alquileno con unos compuestos iniciadores, tales como unos alcoholes alifáticos saturados o insaturados y aromáticos, unas aminas alifáticas saturadas o insaturadas y aromáticas, unos ácidos carboxílicos y unas amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados. En el caso del empleo de óxido de etileno y óxido de propileno, estos compuestos iniciadores se pueden hacer reaccionar en primer lugar con óxido de etileno y luego con óxido de propileno o en primer lugar con óxido de propileno y luego con óxido de etileno. Usualmente se emplean de 1 a 300 moles, preferiblemente de 3 a 150 moles, de un óxido de alquileno por cada mol de una molécula iniciadora. Unos apropiados alcoholes alifáticos contienen en tal caso por regla general de 6 hasta 26 átomos de C preferiblemente 8 hasta 18 átomos de C, y pueden estar constituidos en

una forma no ramificada, ramificada o cíclica. Como ejemplos se han de mencionar octanol, nonanol, decanol, isodecanol, undecanol, dodecanol, 2-butiloctanol, tridecanol, isotridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, 2-hexildecanol, heptadecanol, octadecanol, 2-heptilundecanol, 2-octildecanol, 2-noniltridecanol, 2-deciltetradecanol, alcohol oleílico y 9-octadecenol así como también mezclas de estos alcoholes, tales como unos alcoholes de $C_{12}/C_{10}$, de $C_{13}/C_{15}$ y de $C_{16}/C_{18}$, así como ciclopentanol y ciclohexanol. Tienen un interés especial los alcoholes grasos saturados e insaturados, que se obtienen mediante un desdoblamiento de grasas y una reducción a partir de unas materias primas naturales, y los alcoholes grasos sintéticos procedentes de la síntesis oxo. Los aductos de óxidos de alquileno con estos alcoholes tienen usualmente unos pesos moleculares medios numéricos Mn de 200 a 5.000, sobre todo de 400 a 2.000.

Como ejemplos de los alcoholes aromáticos más arriba mencionados se han de mencionar, junto a alfa- y β-naftol y sus derivados alquílicos, particularmente fenol y sus derivados alquílicos tales como hexilfenol, heptilfenol, octilfenol, nonilfenol, isononilfenol, undecilfenol, dodecilfenol, di- y tributilfenol y dinonilfenol.

Unas apropiadas aminas alifáticas corresponden a los alcoholes alifáticos más arriba expuestos. Tienen una importancia especial también en el presente caso las aminas grasas saturadas e insaturadas, que preferiblemente tienen de 14 hasta 20 átomos de C. Como aminas aromáticas se han de mencionar por ejemplo anilina y sus derivados. Como ácidos carboxílicos alifáticos son apropiados particularmente unos ácidos grasos saturados e insaturados, que preferiblemente contienen de 14 hasta 20 átomos de C, y unos ácidos resínicos hidrogenados, parcialmente hidrogenados y no hidrogenados, así como también unos ácidos carboxílicos multivalentes, p.ej. unos ácidos dicarboxílicos, tales como ácido maleico.

Unas apropiadas amidas de ácidos carboxílicos se derivan de estos ácidos carboxílicos.

Junto a los aductos de óxidos de alquileno con estas/os aminas y alcoholes monovalentes, tienen un interés muy especial los aductos de óxidos de alquileno con aminas y alcoholes por lo menos bifuncionales.

Como aminas por lo menos difuncionales se prefieren unas aminas desde di- hasta pentavalentes, que particularmente corresponden a la fórmula $H_2N$-(R-$NR^1$)n-H (R: alquileno; $R^1$: hidrogeno o alquilo de $C_1$-$C_6$; n: de 1 a 5). Particularmente se mencionarán a modo de ejemplo: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, propilendiamina-1,3, dipropilentriamina, 3-amino-1-etilenaminopropano, hexametilendiamina, dihexametilentriamina, 1,6-bis-(3-aminopropilamino)hexano y N-metil-dipropilentriamina, siendo especialmente preferidas la hexametilendiamina y la dietilentriamina y siendo muy especialmente preferida la etilendiamina. Preferiblemente estas aminas se hacen reaccionar en primer lugar con óxido de propileno y a continuación con óxido de etileno. El contenido de óxido de etileno de los copolímeros de bloques está situado usualmente en aproximadamente 10 a 90 % en peso. Los copolímeros de bloques constituidos sobre la base de aminas multivalentes tienen por regla general unos pesos moleculares medios numéricos Mn de 1.000 a 40.000, preferiblemente de 1.500 a 30.000.

Como alcoholes por lo menos bifuncionales se prefieren unos alcoholes desde di- hasta pentavalentes,. Por ejemplo se han de mencionar unos alquilenglicoles de $C_2$-$C_3$ y los correspondientes di- y poli(alquilenglicoles), tales como etilenglicol, propilenglicol-1,2 y -1,3, butilenglicol-1,2 y -1,4, hexilenglicol-1,6, di(propilenglicol) y un poli(etilenglicol), glicerol y pentaeritritol, siendo especialmente preferidos el etilenglicol y unos poli(etilenglicoles) y siendo muy especialmente preferidos el propilenglicol y el di(propilenglicol).

Unos aductos de óxidos de alquileno con unos alcoholes por lo menos bifuncionales, que son especialmente preferidos, tienen un bloque central de un poli(óxido de propileno), por lo tanto parten de un propilenglicol o poli(propilenglicol), que primeramente se hace reaccionar con otro óxido de propileno y luego con óxido de etileno. El contenido de los copolímeros de bloques en cuanto a óxido de etileno está situado usualmente en 10 a 90 % en peso. Los copolímeros de bloques constituidos sobre la base de alcoholes multivalentes tienen por lo general unos pesos moleculares medios numéricos Mn de 1.000 a 20.000, preferiblemente 1.000 a 15.000.

Tales copolímeros de bloques de óxidos de alquileno son conocidos y son obtenibles en el comercio p.ej. bajo los nombres Tetronic® y Pluronic® (de BASF).

Dependiendo del medio de uso, en el que se deben de emplear los preparados pigmentarios conformes al invento se escogen
unos copolímeros de bloques de óxidos de alquileno con diferentes valores de HLB, (acrónimo de Hydrophilic-Lipophilic Balance = equilibrio hidrófilo-lipófilo).

Así, para el empleo en sistemas acuosos, acuosos/alcohólicos y alcohólicos se prefieren unos copolímeros de bloques de óxidos de alquileno con unos valores de HLB de aproximadamente 10, lo cual corresponde a una proporción de óxido de etileno en los copolímeros de, por regla general, de 25 % en peso.

En el caso de los poligliceroles se trata particularmente de unos glicéridos de ácidos grasos, tales como un polirricinoleato de poliglicerol.

Como aditivo F las dispersiones poliméricas conformes al invento contienen por lo menos un aditivo tensioactivo aniónico constituido sobre la base de sulfonatos, sulfatos, carboxilatos, fosfonatos o fosfatos. Ejemplos de apropiados sulfonatos son unos sulfonatos aromáticos tales como p-(alquil de $C_3$-$C_9$)-benceno-sulfonatos, di-(alquil de $C_1$-$C_8$)-naftaleno-sulfonatos y productos de condensación de unos ácidos ácido naftaleno-sulfónicos con formaldehído, y sulfonatos alifáticos, tales como (alcano de $C_{13}$-$C_{18}$)-sulfonatos, ésteres de alquilo de $C_2$-$C_8$ de ácidos alfa-sulfo-grasos, ésteres de ácido sulfosuccínico así como alcoxi-, aciloxi- y acilamino-alcano-sulfonatos.

Se prefieren unos alquil-sulfonatos, siendo especialmente preferidos los di-(alquil de $C_1$-$C_8$)-naftaleno-sulfonatos. Son muy especialmente preferidos los diisobutil- y diisopropil-naftaleno-sulfonatos. Ejemplos de apropiados sulfatos son unos (alquil de $C_8$-$C_{11}$)-sulfatos.

Otro conjunto importante de aditivos aniónicos lo constituyen los sulfonatos, fosfonatos y fosfatos de los poliéteres que se han mencionado como aditivos no iónicos. Éstos pueden ser transformados, por reacción con ácido fosfórico, pentóxido de fósforo y ácido fosfónico o respectivamente ácido sulfúrico y ácido sulfónico, en los mono- o diésteres de ácidos fosfóricos y en los ésteres de ácidos fosfónicos o respectivamente en los monoésteres de ácido sulfúrico y en los ésteres de ácidos sulfónicos. Estos ésteres de carácter ácido se presentan, al igual que los sulfonatos y sulfatos más arriba expuestos, preferiblemente en forma de unas sales solubles en agua, particularmente de sales de metales alcalinos, sobre todo de sales de sodio y sales de amonio, pero ellos también se pueden emplear en forma de los ácidos libres. Unos preferidos fosfatos y fosfonatos se derivan sobre todo de unos alcoholes grasos y oxoalcoholes alcoxilados, particularmente etoxilados, unos alquil-fenoles, unos esteril-fenoles, unas aminas grasas, unos ácidos grasos y unos ácidos resínicos, unos preferidos sulfatos y sulfonatos se basan particularmente en alcoholes grasos, alquil-fenoles y aminas alcoxilados/as, sobre todo etoxilados/as, también aminas multivalentes, tales como hexametilendiamina.
Tales aditivos aniónicos activos superficialmente son conocidos y obtenibles en el comercio, p.ej. bajo los nombres Nekal® (de BASF), Tamol® (de BASF), Crodafos® (de Croda), Rhodafac® (de Rhodia), Maphos® (de BASF), Texapon® (de Cognis), Empicol® (de Albright & Wilson), Matexil® (de ICI), Soprophor® (de Rhodia), Lutensit® (de BASF) y Dispersogen (de Clariant).

Unos usuales agentes auxiliares (e) son por ejemplo agentes conservantes, agentes reguladores del pH, agentes espesantes, agentes de retención y agentes antiespumantes.

Para la producción de las dispersiones poliméricas conformes al invento se pueden emplear diferentes procedimientos:
El procedimiento 1 está caracterizado por que el pigmento P se distribuye finamente en una suspensión acuosa con por lo menos una parte de los componentes b) y c) bajo la acción de fuerzas de cizalladura, la dispersión de pigmento así producida se homogeneiza con la cera polimerizable D, eventualmente con una parte del monómero B, y eventualmente mediando adición de otros componentes b) y/o c) a una temperatura situada por encima del punto de reblandecimiento de D, la dispersión de pigmento que se ha producido de esta manera se reúne con una mezcla de agua, del monómero B y eventualmente de otros componentes b) y/o c) y se polimeriza.
Para la polimerización se añade eventualmente un usual agente iniciador de la polimerización, la mezcla se lleva a una temperatura comprendida entre 70 y 90 °C y eventualmente se añade dosificadamente más cantidad del monómero B.

El procedimiento 2 está caracterizado por que a partir de la cera polimerizable fundida D así como de los componentes b) y c) se produce una miniemulsión que luego se somete, en común con una suspensión acuosa del pigmento P, a una fina distribución bajo la acción de fuerzas de cizalladura, la dispersión de pigmento revestido que se ha producido de esta manera se reúne con una mezcla de agua, del monómero B y eventualmente de otros componentes b) y/o c) y se polimeriza.
Para la polimerización se añade eventualmente un usual agente iniciador de la polimerización, la mezcla se lleva a una temperatura comprendida entre 70 y 90 °C y eventualmente se añade dosificadamente más cantidad del monómero B.

En una forma preferida de realización del procedimiento 1, el pigmento, en primer lugar en una suspensión acuosa con por lo menos una parte de los aditivos E y F, se somete a un desmenuzamiento en húmedo. La dispersión de pigmento así producida se dispersa con una cera líquida D, eventualmente con una parte del monómero B y con otros aditivos E y F a unas temperaturas situadas por encima del punto de fusión de la cera. Para el dispersamiento se pueden emplear unos recipientes abiertos con unos sencillos equipos de agitación, pero se pueden emplear también unos aparatos dispersadores como los que se conocen a partir de la producción de barnices, unos homogeneizadores a alta presión u otros procedimientos con una cámara mezcladora a presión (vórtice). En el caso de este tratamiento, la cera líquida se extiende sobre el pigmento, las partículas revestidas se estabilizan mediante los aditivos E y F. Resulta una dispersión de pigmento revestido.
En un reactor de polimerización se disponen previamente agua y unos agentes emulsionantes tomados del conjunto de los aditivos E y F y una parte del monómero B y se calientan a aproximadamente 70 hasta 80°C. Luego se añade un agente iniciador y se calienta a 75 hasta 90°C. Después del comienzo de la reacción se añade dosificadamente el monómero B restante. En la mezcla de reacción se incorpora dosificadamente entonces la dispersión de pigmento revestido que más arriba se ha expuesto. Después de la adición se puede añadir dosificadamente todavía más cantidad del monómero B. Después de la reacción se enfría, el valor del pH se ajusta a neutralidad y se conserva.

En una preferida forma de realización del procedimiento 2, a partir de la cera fundida D y de los aditivos de los conjuntos de E y F se produce en primer lugar una miniemulsión, que después de haber enfriado se reúne luego con otros aditivos E y F y junto con una suspensión acuosa del pigmento se somete a un desmenuzamiento en húmedo. En el caso de este procedimiento la cera se aplica en estado molido sobre las partículas de pigmento. Resulta una dispersión de pigmento revestido. En un reactor de polimerización se disponen previamente agua y agentes emulsionantes del conjunto de los aditivos F y una parte del monómero B y se calienta a aproximadamente 70 hasta 80°C, luego se añade un agente iniciador y se calienta a 75 hasta 90°C. Después del comienzo de la reacción se añade dosificadamente el monómero B restante. En la mezcla de reacción se incorpora dosificadamente

luego la dispersión de pigmento revestido que más arriba se ha expuesto. Después de la adición se puede añadir dosificadamente todavía más cantidad del monómero B. Después de la reacción se enfría, el valor del pH se ajusta a neutralidad y se conserva.

Como agentes iniciadores se emplean unos agentes inorgánicos u orgánicos formadores de radicales. Preferiblemente se emplean unos agentes iniciadores inorgánicos solubles en agua, tales como el peroxodisulfato de amonio o peroxodisulfato de sodio, unos agentes iniciadores orgánicos tales como AIBN o unos peróxidos orgánicos son asimismo apropiados. En el caso de peroxodisulfatos como agentes iniciadores, una temperatura de aproximadamente 80°C es óptima para la reacción, en el caso de peróxidos orgánicos la temperatura es adaptada al valor óptimo del agente iniciador.

En el caso de ambos procedimientos resulta una dispersión polimérica, en la que las partículas de pigmentos están integradas químicamente en el polímero a través de la capa cerosa sólida bien adherente y en la que las partículas son estabilizadas por medio de los aditivos E y F.

Las dispersiones poliméricas así producidas son bien compatibles con los/as usuales agentes de pintura o tintas que se basan en agua. Ellas, por lo tanto, se pueden añadir en el caso de altos contenidos de pigmentos como un componente cromógeno. Ellas, sin embargo, según sea la temperatura de formación de película que se haya ajustado de la mezcla polimérica también se pueden emplear directamente para la formación de revestimientos, o se pueden emplear en estado diluido con agua como tintas en diferentes procedimientos de impresión.

Es objeto del invento, por lo tanto, también la utilización de la dispersión polimérica conforme al invento para la tinción de agentes de pintura acuosos, barnices, pinturas en dispersión, tintas de impresión y otras tintas, particularmente tintas para la impresión por chorros de tinta, preferiblemente para la tinción de papel, madera y cuero.

A partir de las dispersiones conformes al invento, por eliminación del disolvente y desecación, p.ej. desecación por atomización, se pueden producir también partículas poliméricas coloreadas.

Son objeto del invento, por lo tanto, también unas partículas poliméricas coloreadas, que se componen esencialmente de 5 a 95 % en peso de un pigmento y de un revestimiento polimerizado, producido por polimerización de 2,5 a 50 % en peso de una cera polimerizable D, en la que la función polimerizable es un grupo etilénicamente insaturado, con 2,5 hasta 50 % en peso de un monómero B, tal como se ha definido precedentemente, con un grupo funcional, que puede reaccionar con el grupo etilénicamente insaturado de D, estando referidos los porcentajes ponderales en cada caso al peso total de las partículas poliméricas revestidas y no sobrepasando en peso la suma de los porcentajes ponderales un 100 %, y siendo la cera polimerizable D un producto de reacción de un poliol, ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga y por lo menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, que puede ser oligomerizado por medio de la adición de un ácido dicarboxílico.
Según sea la modalidad del tratamiento y de la desecación, pueden estar presentes sobre las partículas poliméricas coloreadas además de 0 a 20 % en peso de los aditivos no iónicos b) y/o de los aditivos aniónicos c) así como otros agentes auxiliares usuales, tales como p.ej. agentes conservantes.

Las partículas poliméricas conformes al invento se emplean como agentes colorantes, particularmente en barnices en polvo, barnices que se endurecen por rayos UV, tóneres y reveladores electrofotográficos, en tintas para la impresión por chorros de tinta, particularmente sobre una base acuosa y no acuosa; en tintas en microemulsión y tintas termofusibles para la impresión por chorros de tinta.

Las tintas en microemulsión se basan en disolventes orgánicos, agua y eventualmente una sustancia hidrótropa (mediadora interfacial) adicional. Las microemulsiones contienen por lo general de 0,5 a 30 % en peso, preferiblemente de 1 a 15 % en peso de las partículas poliméricas conformes al invento, de 5 a 99 % en peso de agua y de 0,5 a 94,5 % en peso de un disolvente orgánico y/o de un compuesto hidrótropo.
Las tintas para la impresión por chorros de tinta "basadas en disolventes" contienen preferiblemente de 0,5 a 30 % en peso de las partículas poliméricas conformes al invento, de 85 a 99,5 % en peso de un disolvente orgánico y/o de compuestos hidrótropos.
Las tintas termofusibles se basan en la mayor parte de los casos en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas, que están en estado sólido a la temperatura ambiente y que al calentar se vuelven al estado líquido, estando situado el intervalo de fusión preferido entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 140ºC. Las tintas termofusibles para la impresión por chorros de tinta se componen p.ej. esencialmente de 20 a 90 % en peso de una cera y de 1 a 10 % en peso de las partículas poliméricas conformes al invento. Por lo demás, pueden estar contenidos de 0 a 20 % en peso de un polímero adicional, hasta 5 % en peso de un agente auxiliar del dispersamiento, de 0 a 20 % en peso de un agente modificador de la viscosidad, de 0 a 20 % en peso de un agente plastificante, de 0 a 10 % en peso de un aditivo conferidor de pegajosidad, de 0 a 10 % en peso de un agente estabilizador de la transparencia (que impide p.ej. una cristalización de las ceras) así como de 0 a 2 % en peso de un agente antioxidante.

En las tintas para la impresión por chorros de tinta, las partículas poliméricas conformes al invento pueden ser matizadas también con otros agentes colorantes, tales como por ejemplo pigmentos y/o colorantes inorgánicos u orgánicos. Ellos se utilizan en tal caso en conjuntos de tintas, que se componen de tintas de color amarillo, magenta, cian y negro, que como agentes colorantes contienen pigmentos y/o colorantes. Por lo demás, ellos se pueden utilizar en conjuntos de tintas que adicionalmente contienen uno o varios de los denominados en inglés "spot colors = colores especiales" en los colores por ejemplo anaranjado, verde, azul, dorado y plateado.
Se prefiere en tal caso un conjunto de tintas de impresión, cuyo preparado negro contiene preferiblemente negro de carbono como agente colorante, particularmente, un negro de carbono de gas o de horno, cuyo preparado cian contiene preferiblemente un pigmento del conjunto de los pigmentos de ftalocianina, indantrona o triarilcarbonio, particularmente 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 16, Pigment Blue 56, Pigment Blue 60 o Pigment Blue 61; cuyo preparado magenta contiene preferiblemente un pigmento del conjunto de los pigmentos monoazoicos, disazoicos, de β-naftol, de naftol AS, azoicos enlacados, de compuestos complejos con metales, de bencimidazolona, de antantrona, de antraquinona, de quinacridona, de dioxazina, de perileno, de tioíndigo, de triarilcarbonio o dicetopirrolopirrol, particularmente 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 38, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 169, Pigment Red 170, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 207, Pigment Red 208, Pigment Red 209, Pigment Red 210, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 256, Pigment Red 257, Pigment Red 262, Pigment Red 263, Pigment Red 264, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Red 274, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23 o Pigment Violet 32; cuyo preparado amarillo contiene preferiblemente un pigmento del conjunto de los pigmentos monoazoicos, disazoicos, de bencimidazolona, de isoindolinona, de isoindolina o de perinona, particularmente 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 120, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 173, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 194, Pigment Yellow 196, Pigment Yellow 213 o Pigment Yellow 219; cuyo preparado anaranjado contiene preferiblemente un pigmento del conjunto de los pigmentos disazoicos, de β-naftol, de naftol AS, de bencimidazolina o de perinona, particularmente los pigmentos del Colour Index Pigment Orange 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 38, Pigment Orange 43, Pigment Orange 62, Pigment Orange 68, Pigment Orange 70, Pigment Orange 71, Pigment Orange 72, Pigment Orange 73, Pigment Orange 74 o Pigment Orange 81; y cuyo preparado verde contiene preferiblemente un pigmento del conjunto de los pigmentos de ftalocianina, particularmente los pigmentos del Colour Index Pigment Green 7 o Pigment Green 36.

Adicionalmente, los conjuntos de tintas pueden contener además unos colorantes de matización, preferiblemente tomados del conjunto de C.I. Acid Yellow 17 y C.I. Acid Yellow 23; C.I. Direct Yellow 86, C.I. Direct Yellow 98 y C.I. Direct Yellow 132; C.I. Reactive Yellow 37; C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 155 y C.I. Pigment Yellow 180; C.I. Direct Red 1, C.I. Direct Red 11, C.I. Direct Red 37, C.I. Direct Red 62, C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Red 87, C.I. Direct Red 89, C.I. Direct Red 95 y C.I. Direct Red 227; C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 8, C.I. Acid Red 80, C.I. Acid Red 81, C.I. Acid Red 82, C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 94, C.I. Acid Red 115, C.I. Acid Red 131, C.I. Acid Red 144, C.I. Acid Red 152, C.I. Acid Red 154, C.I. Acid Red 186, C.I. Acid Red 245, C.I. Acid Red 249 y C.I. Acid Red 289; C.I. Reactive Red 21, C.I. Reactive Red 22, C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 35, C.I. Reactive Red 63, C.I. Reactive Red 106, C.I. Reactive Red 107, C.I. Reactive Red 112, C.I. Reactive Red 113, C.I. Reactive Red 114, C.I. Reactive Red 126, C.I. Reactive Red 127, C.I. Reactive Red 128, C.I. Reactive Red 129, C.I. Reactive Red 130, C.I. Reactive Red 131, C.I. Reactive Red 137, C.I. Reactive Red 160, C.I. Reactive Red 161, C.I. Reactive Red 174 y C.I. Reactive Red 180.

Las partículas poliméricas conformes al invento son apropiadas para la producción de tintas destinadas a emplearse en todas las convencionales impresoras por chorros de tinta, particularmente para las que se basan en el procedimiento de chorros de burbujas o piezoeléctrico.

Las partículas poliméricas conformes al invento son apropiadas también como agentes colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos, tales como por ejemplo tóneres en polvo de uno o dos componentes (también denominados reveladores de uno o dos componentes), tóneres magnéticos, tóneres líquidos, tóneres de polimerización así como tóneres especiales. Unos típicos agentes aglutinantes para tóneres son unas resinas de polimerización, de poliadición y de policondensación, tales como resinas de estireno, de estireno y acrilato, de estireno y butadieno, de acrilato, de poliéster, de fenol y epóxido, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación, así como polietilenos y polipropilenos, que además pueden contener otras sustancias constitutivas,

tales como agentes de control de las cargas eléctricas, ceras o agentes auxiliares de fluidez o pueden ser modificadas posteriormente con estas adiciones.

Por lo demás, las partículas poliméricas conformes al invento son apropiadas como agentes colorantes en polvos y barnices en polvo, particularmente en barnices en polvo atomizables triboeléctrica- o electrocinéticamente, que pasan a usarse para el revestimiento superficial de objetos hechos por ejemplo de metal, madera, materiales sintéticos, vidrio, materiales cerámicos, hormigón, cuero, materiales textiles, papel o caucho.

Prescripción general de trabajo para los Ejemplos 1 hasta 10 (procedimiento 1):
(a) Producción de una dispersión de pigmento:
El pigmento, o bien en forma de polvo o como una torta de prensa, se empasta, en común con los agentes dispersivos, con el disolvente orgánico y con los otros aditivos, en agua desionizada y luego se homogeneiza y dispersa previamente con un aparato disolvedor u otro equipo apropiado. El subsiguiente dispersamiento fino se efectúa con ayuda de un molino de perlas (p.ej. con un MiniZETA 03 de la entidad Netzsch) o de otro apropiado equipo de dispersamiento, efectuándose la molienda mediando enfriamiento hasta llegar a la deseada distribución de tamaños de partículas de las partículas de pigmento. A continuación, la dispersión se ajusta con agua desionizada a la deseada concentración final de pigmentos.

(b) Producción de una dispersión de pigmento revestido con cera:
Una cera polimerizable D (p.ej. ®Licomont ER 165 con un índice de acidez SZ de 10,0) se funde mediando lenta agitación en un recipiente de vidrio a una temperatura de aproximadamente 120°C.
Un agente tensioactivo no iónico (Niotensid, aditivo E) y un agente tensioactivo aniónico (aditivo F) se disuelven dentro de un segundo recipiente a 90°C en un disolvente (p.ej. 1,2-propilenglicol) y se reúnen con KOH.
La mezcla de agentes emulsionantes que resulta en este caso se incorpora mediando intensa agitación en la masa fundida de cera a aproximadamente 100-120°C.
La masa fundida que resulta en tal caso se vierte lentamente en la dispersión de pigmento (a) llevada a aproximadamente 90°C y se sigue agitando durante un breve período de tiempo a esta temperatura. A continuación se añaden los otros materiales aditivos (p.ej. unos agentes conservantes).

(c) Polimerización del monómero B:
El agua, el agente tensioactivo aniónico (neutralizado) y un 15 % en peso de la mezcla de monómeros B1 se añaden a un reactor y se calientan a aproximadamente 75°C. El peroxodisulfato de amonio se disuelve en agua desmineralizada y se añade a la mezcla de reacción. La mezcla se calienta a 80°C. Después de la iniciación de la reacción, la restante cantidad de la mezcla de monómeros B1 se incorpora dosificadamente en el reactor a lo largo de 1 h. Después de esto, durante 30 hasta 45 minutos, la dispersión del pigmento revestido con la cera según (b) se incorpora a una temperatura situada por encima de 78°C. A continuación de ello, la mezcla de monómeros B2 se incorpora dosificadamente a 80°C y se agita durante 2 h a esta temperatura. El monómero no convertido químicamente se separa por destilación y la mezcla de reacción se enfría hasta por debajo de 35°C. Se añaden el ácido ascórbico y el $H_2O_2$, la mezcla se agita durante 30 min, se añade un agente conservante y el valor del pH del pH se ajusta a 7 por adición de KOH. Sigue una filtración a través de un filtro de 50 µm.

Ejemplos 1 hasta 5:
a) Producción de una dispersión del pigmento PY 155:

| | |
|---|---|
| C.I. Pigment Yellow 155 | 20 |
| Agente tensioactivo no iónico | 10 |
| Agente tensioactivo aniónico | 2 |
| ®Mergal K7 | 0,1 |
| ®Mergal K10N | 0,1 |
| 1,2-Propilenglicol | 10 |
| Agua | 57,8 |

b) Producción de una dispersión del pigmento PY 155 revestido con una cera:

| | |
|---|---|
| ®Licomont ER 165 | 240 |
| Agente tensioactivo aniónico | 16 |
| Agente tensioactivo no iónico | 34 |
| KOH al 43 % | 10 |
| Agua | 300 |
| Dispersión de pigmento según (a) | 1.800 |

| | % del revestimiento | % del pigmento | % del emulsionante | Tipo | % de TSC |
|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo 1: | 10 | 15 | 2,3 | 1 | 28 |
| Ejemplo 2: | 10 | 15 | 2,3 | 1 | 28 |
| Ejemplo 3: | 10 | 15 | 2,3 | 4 | 28 |
| Ejemplo 4: | 10 | 15 | 2,3 | 3 | 28 |
| Ejemplo 5: | 7 | 15,6 | 1,4 | 2 | 25 |

Agente emulsionante: Agente tensioactivo no iónico + Agente tensioactivo aniónico
Agente tensioactivo no iónico: ®Genapol T 110,
Agente tensioactivo aniónico: Genapol LRO (Tipo 1),
®Dispersogen LFES (Tipo 2),
Dispersogen LFH (Tipo 3),
Dispersogen T 160 (Tipo 4).

Genapol y Dispersogen son marcas comerciales de Clariant.
®Licomont ER 165 = 2,5-montanato-acrilato de pentaeritritol
(Licomont es una marca comercial de Clariant);
TSC = acrónimo de total solid content = contenido total de cuerpos sólidos.

(c) Producción de una dispersión polimérica:

| | |
|---|---|
| Dispersión del pigmento PY 155 revestido con una cera según (b): | 450 |
| Dispersogen LFH al 28 % | 12,5 |
| Monómero B1 | 20 |
| Monómero B2 | 10 |
| Peroxodisulfato de amonio | 0,95 |
| Ácido ascórbico | 0,7 |
| Agua | 400 |
| $H_2O_2$ al 35 % | 3,5 |
| Agente conservante | 0,3 |

Monómero B1: metacrilato de metilo 9,4, acrilato de etilo 9,4, ácido metacrílico 1,2
Monómero B2: metacrilato de metilo 5, acrilato de etilo 5

Contenido de cuerpos sólidos: 14 - 15 %; Contenido del pigmento: 7 - 8 %; MFT aprox. 25.

Ejemplos 6 y 7:

a) Producción de una dispersión del pigmento Pigment Red 122:

| | |
|---|---|
| C.I. Pigment Red 122 | 20 |
| Agente tensioactivo no iónico | 10 |
| Agente tensioactivo aniónico | 2 |
| Mergal K7 | 0,1 |
| Mergal K10N | 0,1 |
| 1,2-Propilenglicol | 10 |
| Agua | 57,8 |

b) Producción de una dispersión del pigmento PR 122 revestido con una cera:

| | |
|---|---|
| Licomont ER 165 | 240 |
| Agente tensioactivo aniónico | 16 |
| Agente tensioactivo no iónico | 34 |
| KOH al 43 % | 10 |
| Agua | 300 |
| Dispersión de pigmento según (a): | 1.800 |

| | % del revestimiento | % del pigmento | % del emulsionante | Tipo | % de TSC |
|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo 6: | 10 | 15 | 2,3 | 1 | 30 |
| Ejemplo 7: | 10 | 15 | 2,3 | 4 | 30 |

Agente tensioactivo no iónico: Genapol T 110;
Agente tensioactivo aniónico: Genapol LRO (Tipo 1),
Dispersogen T 160 (Tipo 4).

(c) Producción de una dispersión polimérica:

| | |
|---|---|
| Dispersión del pigmento PR 122 revestido con una cera según (b): | 450 |
| Dispersogen LFH al 28 % | 12,5 |
| Monómero B1 | 40 |
| Monómero B2 | 20 |
| Peroxodisulfato de amonio | 0,83 |
| Ácido ascórbico | 0,7 |
| Agua | 400 |
| $H_2O_2$ al 35 % | 3,5 |
| Agente conservante | 0,3 |

Monómero B1: metacrilato de metilo 19,2, acrilato de etilo 18,8, ácido metacrílico 2
Monómero B2: metacrilato de metilo 9,9, acrilato de etilo 10,1

Contenido de cuerpos sólidos: 18 - 19 %; Contenido del pigmento: 7 - 8 %; MFT aprox. 25.

Ejemplo 8

(a) Producción de una dispersión del pigmento Pigment Blue 15:3:

| | |
|---|---|
| C.I. Pigment Blue 15:3 | 20 |
| Agente tensioactivo no iónico | 10 |
| Agente tensioactivo aniónico | 2 |
| Mergal K7 | 0,1 |
| Mergal K10N | 0,1 |
| 1,2-Propilenglicol | 10 |
| Agua | 57,8 |

(b) Producción de una dispersión del pigmento PB 15:3 revestido con una cera:

| | |
|---|---|
| Licomont ER 165 | 240 |
| Agente tensioactivo aniónico | 16 |
| Agente tensioactivo no iónico | 34 |
| KOH al 43 % | 10 |
| Agua | 300 |
| Dispersión de pigmento según (a) | 1.800 |

Revestimiento: 10 %; Pigmento: 15 %; Emulsionante, Tipo (1): 2,3 %.

(c) Producción de una dispersión polimérica:

| | |
|---|---|
| Dispersión del pigmento PB 15:3 revestido con una cera: | 450 |
| Dispersogen LFES al 28 % | 25 |
| Monómero B1 | 40 |
| Monómero B2 | 70 |
| Peroxodisulfato de amonio | 0,83 |
| Ácido ascórbico | 0,7 |
| Agua | 413 |

| | |
|---|---|
| $H_2O_2$ al 35 % | 3,5 |
| Agente conservante | 0,3 |

Monómero B1: metacrilato de metilo 19,2, acrilato de etilo 5,2, ácido metacrílico 2,0
Monómero B2: metacrilato de metilo 34,65, acrilato de etilo 35,35

Contenido de cuerpos sólidos: 22 - 23 %; Contenido del pigmento: 6 - 7 %; MFT aprox. 22.

Ejemplo 9

(a) Producción de una dispersión del pigmento Pigment Black 7:

| | |
|---|---|
| C.I. Pigment Black 7 | 20 |
| Agente tensioactivo no iónico | 10 |
| Agente tensioactivo aniónico | 2 |
| Mergal K7 | 0,1 |
| Mergal K10N | 0,1 |
| 1,2-Propilenglicol | 10 |
| Agua | 57,8 |

(b) Producción de una dispersión del pigmento Pigment Black 7 revestido con una cera:

| | |
|---|---|
| Licomont ER 165 | 240 |
| Agente tensioactivo aniónico | 16 |
| Agente tensioactivo no iónico | 34 |
| KOH al 43 % | 10 |
| Agua | 300 |
| Dispersión de pigmento según (a) | 1.800 |

Revestimiento: 10 %; Pigmento: 15 %; Emulsionante, Tipo (1): 2,3 %.

(c) Producción de una dispersión polimérica:

| | |
|---|---|
| Dispersión del pigmento PB 7 revestido con una cera: | 450 |
| Dispersogen LFH al 28 % | 6,4 |
| Monómero B1 | 15,4 |
| Monómero B2 | - |
| Peroxodisulfato de amonio | 0,60 |
| Ácido ascórbico | 0,7 |
| Agua | 413 |
| $H_2O_2$ al 35 % | 3,5 |
| Agente conservante | 0,3 |

Monómero B1: metacrilato de metilo 8,95, acrilato de butilo 5,2, ácido metacrílico 1,25

Contenido de cuerpos sólidos: 10 - 11 %; Contenido del pigmento: 6 - 7 %.

Ejemplo 10: PY 155
Una parte del monómero B se recoge conjuntamente en el revestimiento de cera. La cantidad de monómeros que aquí se emplea ya no se añade entonces al realizar la subsiguiente polimerización.

| | |
|---|---|
| ®Licomont ER 165 | 105 |
| Agente tensioactivo aniónico | 6,6 |
| Agente tensioactivo no iónico | 14 |
| KOH al 43 % | 2,9 |
| Metacrilato de metilo | 42,7 |

| | |
|---|---|
| Agua | 250 |
| Dispersión de pigmento según el Ejemplo 1 (a) | 1.576 |
| Agente conservante | 2,1 |

Las etapas (b) y (c) se efectúan de una manera análoga a la del Ejemplo 1

Ejemplo 11: Pigment Black 7
Una parte del monómero B se recoge conjuntamente en el revestimiento de cera. La cantidad de monómeros que aquí se emplea ya no se añade entonces al realizar la subsiguiente polimerización:

| | |
|---|---|
| ®Licomont ER 165 | 50,12 |
| Agente tensioactivo aniónico | 3,12 |
| Agente tensioactivo no iónico | 6,67 |
| KOH al 43 % | 1,4 |
| Metacrilato de metilo | 10,15 |
| Acrilato de butilo | 10,15 |
| Agua | 119 |
| Dispersión de pigmento según el Ejemplo 1 (a) | 1.576 |
| Agente conservante | 1,2 |

Las etapas (b) y (c) se efectúan de una manera análoga a la del Ejemplo 1.

Prescripción general de trabajo para los Ejemplos 12 hasta 19 (procedimiento 2):
(a) Preparación de una dispersión de pigmento:
Análogamente al modo de proceder que se ha descrito en el procedimiento 1.

(b) Producción de una miniemulsión:
Para la producción de una miniemulsión de cera, la cera polimerizable D se incorpora con agitación en forma fundida en una solución acuosa de los agentes tensioactivos no iónicos y aniónicos por encima de la temperatura de fusión de la cera D y eventualmente se dispersa, resultando una emulsión del tipo de aceite en agua.

(c) Producción de una dispersión de pigmento revestido con cera:
La miniemulsión producida en (b) se reúne con los restantes agentes tensioactivos no iónicos y aniónicos y se añade dosificadamente la dispersión de pigmento preparada (a). Con ayuda de un equipo de molienda o dispersamiento, la cera es aplicada en estado molido sobre las partículas de pigmento.

(d) Producción de una dispersión polimérica:
Análogamente al modo de proceder que se ha descrito en el procedimiento 1.

Las dispersiones poliméricas descritas en los Ejemplos 1 hasta 8 se produjeron según el modo de proceder del procedimiento 2: Ejemplos 12 hasta 19.

Ejemplos de uso:

(A) Tintas de impresión:
Las dispersiones poliméricas conformes al invento y, como comparación, las correspondientes dispersiones patrones (etapas precedentes a) se incorporaron en tintas de impresión. Solamente en el caso de las dispersiones poliméricas conformes al invento se pudo evitar un atravesamiento de la tinta a través del papel. Resultó una imagen brillante y sólida al agua. Unas imágenes obtenidas con las dispersiones patrones no eran sólidas al agua y no mostraron prácticamente ningún brillo.

(B) Barnices y pinturas en dispersión líquidos/as:
Las dispersiones poliméricas conformes al invento y, como comparación, las correspondientes dispersiones patrones se incorporaron en barnices y pinturas en dispersión. Un substrato pintado en color con las dispersiones poliméricas conformes al invento era esencialmente más sólido al agua que con las dispersiones patrones

(C) Barnices en polvo:
Las dispersiones poliméricas conformes al invento y, como comparación, las correspondientes dispersiones patrones (a) se secaron por atomización y se incorporaron en barnices en polvo.

En el caso de los barnices en polvo el rendimiento cromático era más alto y la fijación química en la matriz después del curado en horno era esencialmente mejor que en el caso de los barnices en polvo patrones.

**REIVINDICACIONES**

1. Una dispersión polimérica coloreada que como componentes esenciales contiene:
(a) un polímero coloreado producido por polimerización de un monómero A con un monómero B, significando el monómero A un pigmento P, que está revestido con una cera polimerizable D, en la que la función polimerizable es un grupo etilénicamente insaturado, y
el monómero B un compuesto etilénicamente insaturado tomado del conjunto de los acrilatos y metacrilatos;
(b) por lo menos un aditivo tensioactivo no iónico E constituido sobre la base de poliéteres y/o poligliceroles;
(c) por lo menos un aditivo tensioactivo aniónico F constituido sobre la base de sulfonatos, sulfatos, fosfonatos, fosfatos o carboxilatos;
(d) agua.

2. Una dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por
2 a 60 % en peso del componente (a),
0,1 a 15 % en peso del componente (b),
0,1 a 15 % en peso del componente (c),
10 a 90 % en peso de agua
0 a 20 % en peso de agentes auxiliares usuales,
no sobrepasando la suma de los porcentajes en peso un 100 % en peso.

3. Una dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el pigmento P es un pigmento cromático orgánico, un pigmento cromático inorgánico, un pigmento blanco, un pigmento de negro de carbono o una combinación de varios pigmentos.

4. Una dispersión polimérica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que el pigmento P es un pigmento azoico, un pigmento de antantrona, un pigmento de antrapirimidina, un pigmento de quinacridona, un pigmento de quinoftalona, un pigmento de dicetopirrolopirrol, un pigmento de dioxazina, un pigmento de indantrona, un pigmento de isoindolina, un pigmento de isoindolinona, un pigmento de isoviolantrona, un pigmento de perileno, un pigmento de perinona, un pigmento de ftalocianina, un pigmento de pirantrona, un pigmento de pirazoquinazolona, un pigmento de tioíndigo, un pigmento de triarilcarbonio o una combinación de los mismos.

5. Una dispersión polimérica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que el pigmento P es un pigmento de color amarillo, cian, magenta o negro.

6. Una dispersión polimérica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que la cera polimerizable D es un producto de reacción de un poliol, de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga y de por lo menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, que puede ser oligomerizado mediante la adición de un ácido dicarboxílico.

7. Una dispersión polimérica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que el polímero coloreado (a) se compone en 5 hasta 95 % en peso de un pigmento P, en 2,5 hasta 50 % en peso del revestimiento D y en 2,5 hasta 50 % en peso del monómero B que ha reaccionado con D.

8. Un procedimiento para la producción de una dispersión polimérica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que el pigmento P se distribuye finamente en una suspensión acuosa con por lo menos una parte de los componentes b) y c) bajo la acción de fuerzas de cizalladura, la dispersión de pigmento así producida se homogeneiza con la cera polimerizable D, eventualmente con una parte del monómero B, y eventualmente mediando adición de otros componentes b) y/o c) a una temperatura situada por encima del punto de reblandecimiento de D, la dispersión de pigmento que se ha producido de esta manera se reúne con una mezcla de agua, del monómero B y eventualmente de otros componentes c) y/o d) y se polimeriza.

9. Un procedimiento para la producción de una dispersión polimérica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que a partir de la cera polimerizable fundida D así como de los componentes b) y c) se produce una miniemulsión, que luego se somete, en común con una suspensión acuosa del pigmento P, a una fina distribución bajo la acción de fuerzas de cizalladura, la dispersión de pigmento revestido que se ha producido de esta manera se reúne con una mezcla de agua, del monómero B y eventualmente de otros componentes c) y/o d) y se polimeriza.

10. Una utilización de una dispersión polimérica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, para la tinción de agentes de pintura acuosos, barnices, pinturas en dispersión, tintas de impresión y otras tintas, particularmente tintas para la impresión por chorros de tinta así como para la tinción de papel, madera y cuero.

11. Unas partículas poliméricas coloreadas que se componen de 5 a 95 % en peso de un pigmento y de un revestimiento polimerizado, producido por polimerización de 2,5 a 50 % en peso de una cera polimerizable D, en la que la función polimerizable es un grupo etilénicamente insaturado, con 2,5 hasta 50 % en peso de unos monómeros B con un grupo funcional, que puede reaccionar con el grupo etilénicamente insaturado de D, estando referidos los porcentajes ponderales en cada caso al peso total de las partículas poliméricas revestidas y no sobrepasando la suma de los porcentajes ponderales un 100 % en peso, y siendo la cera polimerizable D un producto de reacción de un poliol, de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga y de por lo menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, que puede ser oligomerizado mediante la adición de un ácido dicarboxílico, y siendo el monómero B un acrilato o metacrilato.

12. Un procedimiento para la producción de partículas poliméricas coloreadas de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que una dispersión polimérica coloreada de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7 se libera de disolventes y se seca.

13. Una utilización de partículas poliméricas de acuerdo con la reivindicación 11, para la tinción de tintas para la impresión por chorros de tinta, barnices en polvo, barnices que se endurecen por rayos UV, así como tóneres y reveladores electrofotográficos.