

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 501**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

**C08L 53/00** (2006.01)

**C09D 7/02** (2006.01)

**C09D 17/00** (2006.01)

**C08F 293/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2009 PCT/US2009/031527**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009 WO09097205**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2009 E 09706435 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2240545**

54 Título: **Dispersante de pigmento**

30 Prioridad:

**31.01.2008 US 23423**

**05.02.2008 US 26267 P**

**19.02.2008 US 29641 P**

**25.03.2008 US 54821**

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

**29.11.2017**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 WEST 143RD STREET  
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**POLK, W. DAVID;  
DECKER, ELDON L.;  
VANIER, NOEL R. y  
WOODWORTH, BRIAN E.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 644 501 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

Dispersante de pigmento

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un dispersante de pigmento preparado mediante la polimerización controlada por radicales de (i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales en presencia de (ii) un iniciador polimérico que tiene al menos un grupo transferible por radicales. El iniciador polimérico forma el segmento polimérico de la cadena principal del dispersante de pigmento, y el primer monómero forma segmentos poliméricos laterales respecto a la cadena principal del dispersante.

**Antecedentes de la invención**

15 Las composiciones de revestimiento pigmentadas se usan en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen, por ejemplo, imprimaciones resistentes a la corrosión y capas de acabado decorativas en el mercado automovilístico, aeroespacial, industrial y de electrodomésticos. La preparación de composiciones de revestimiento pigmentadas implica por lo general mezclar una o varias resinas aglutinantes, uno o varios agentes de reticulación, aditivos, por ejemplo, aditivos de flujo y disolventes con una dispersión de pigmento compatible. Las dispersiones de pigmento se preparan normalmente mezclando un pigmento seco con un dispersante de pigmento en presencia de un medio portador, por ejemplo, un medio portador orgánico o agua. Las composiciones de pintura incluyen normalmente partículas de colorante dispersadas en un aglutinante de resina. La composición de pintura puede incluir también pigmentos reflectantes tales como escamas de aluminio o mica u otras composiciones de pigmento con efecto de color o materiales que ocultan el sustrato tales como dióxido de titanio u óxido de zinc u óxido de plomo. Las partículas de pigmento usadas en pinturas convencionales tienen normalmente un tamaño del orden de un micrómetro. Las partículas de este tamaño absorben la luz a ciertas longitudes de onda y dispersan la luz a otras longitudes de onda. Esta absorción parcial y dispersión parcial crea un efecto de coloración degradado cuando es visto por un observador.

30 Los pigmentos secos están disponibles en el mercado en forma de partículas de pigmento aglomeradas. Los aglomerados de pigmento lo más probable es que se depositen a partir de dispersiones de pigmento y/o composiciones de revestimiento pigmentadas, y son por tanto, indeseables. Romper los aglomerados de pigmento en aglomerados más pequeños y/o en partículas individuales requiere por lo general el uso de medios de mezcla de energía intensiva (denominados con frecuencia de molienda), por ejemplo, molinos de arena y molinos de bolas. Durante el proceso de molienda, los aglomerados de pigmento se rompen en aglomerados más pequeños y/o en partículas individuales, cuyas superficies son humedecidas por el dispersante del pigmento. El dispersante del pigmento suspende o dispersa las partículas de pigmento en el medio portador y evita su reaglomeración durante el almacenamiento. Es deseable que la dispersión de pigmento permanezca sustancialmente estable, por ejemplo, que muestre una sedimentación del pigmento y un cambio de viscosidad en el tiempo mínimos, antes de su uso en la preparación de composiciones de revestimiento pigmentadas.

Los pigmentos orgánicos e inorgánicos son generalmente hidrófobos. Así, los dispersantes de pigmento usados en dispersiones de pigmento son adecuadamente compatibles tanto con el medio portador (que puede ser hidrófilo) como con las superficies hidrófobas de las partículas de pigmento. Tal combinación de propiedades dispares se puede conseguir con un dispersante de pigmento que tiene segmentos hidrófobos e hidrófilos diferenciados, es decir, que tiene una arquitectura de cadena polimérica bien definida. Una amplia variedad de monómeros polimerizables por radicales, tales como monómeros de metacrilato y acrilato, están disponibles en el mercado y pueden proporcionar una amplia variedad de propiedades que incluyen, por ejemplo, propiedades hidrófilas e hidrófobas.

50 El uso de métodos de polimerización por radicales convencional, es decir, no viva o libre, para sintetizar dispersantes de pigmento proporciona muy poco control sobre el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y, en particular, la estructura de la cadena polimérica. Es deseable el desarrollo continuo de dispersiones de pigmento que sean estables y adecuadas para la preparación de composiciones de revestimiento pigmentadas acuosas. En particular, sería deseable desarrollar dispersiones de pigmento que comprendan dispersantes de pigmento con una arquitectura de cadena polimérica bien definida en la que estén presentes segmentos de polímero diferenciados para una dispersión eficaz de las partículas de pigmento, tanto orgánicas como inorgánicas.

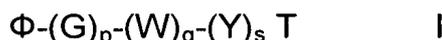
60 Un proceso de polimerización por radicales denominado polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP), descrito como una polimerización por radicales viva, da como resultado la formación de polímeros y copolímeros que tienen un peso molecular y una distribución de pesos moleculares predecibles. El proceso de ATRP se describe también como un proceso que proporciona productos altamente uniformes con estructura controlada (es decir, topología, composición, etc., controlables). Las patentes de Estados Unidos con n.º 6 365 666 y 6 642 301 describen polímeros y copolímeros preparados mediante ATRP, que son útiles en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen, por ejemplo, dispersantes de pigmento.

El documento EP-A 0 218 436 divulga un dispersante de pigmento que comprende un copolímero de bloques AB de metacrilato de metilo y metacrilato de glicidilo preparado mediante polimerización por transferencia de grupos y reacción con ácido 4-nitrobenzoico.

- 5 El documento US 2005/0170171 se refiere a composiciones de revestimiento decorativas y protectoras que incluyen de 2 a 10 colorantes diferentes.

### Sumario de la invención

- 10 La presente invención se refiere a un dispersante de pigmento que comprende un copolímero tribloque que tiene una estructura de cadena polimérica representada por la siguiente fórmula general I,



15 en la que

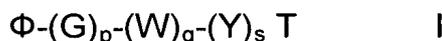
- G es un resto de al menos un monómero etilénicamente insaturado y polimerizable por radicales seleccionado entre un (met)acrilato de glicidilo que se ha hecho reaccionar con ácido naftoico;
- W e Y son restos de al menos un monómero etilénicamente insaturado y polimerizable por radicales seleccionado entre ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico; siendo W e Y diferentes entre sí;
- $\Phi$  es un resto hidrófobo de un iniciador o un derivado del mismo, y carece del grupo transferible por radicales;
- T es un grupo transferible por radicales del iniciador o un derivado del mismo;
- p, q y s representan los números promedio de restos que aparecen en un bloque de restos; p, q y s son cada uno independientemente al menos 1.

25

### Descripción detallada de la invención

El dispersante de pigmento de la presente invención tiene una estructura de cadena polimérica representada por la siguiente fórmula general I,

30



en la que G es un resto de al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales seleccionado entre un (met)acrilato de glicidilo que se ha hecho reaccionar con ácido naftoico; W e Y son restos de al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales; siendo W e Y diferentes entre sí;  $\Phi$  es un resto hidrófobo de un iniciador o un derivado del mismo, y carece del grupo transferible por radicales; T es un grupo transferible por radicales del iniciador o un derivado del mismo; p, q y s representan los números promedio de restos que aparecen en un bloque de restos; p, q y s son cada uno independientemente al menos uno.

35

40 El dispersante de la presente invención es adecuado para dispersiones de pigmento que comprenden: (a) pigmento; (b) un portador que se puede seleccionar entre agua, al menos un disolvente orgánico y combinaciones de los mismos.

Las dispersiones de pigmento comprenden pigmentos y uno o más dispersantes de pigmento. Los dispersantes de pigmento se pueden describir en general por tener una estructura de cabeza y cola, es decir, por tener una parte polimérica de cabeza y una parte polimérica de cola. La parte polimérica de cola puede tener una parte hidrófila y una parte hidrófoba, particularmente en el extremo terminal de la misma. Aunque no se desea quedar ligado a teoría alguna, se cree que la parte polimérica de cabeza del dispersante del pigmento se asocia al pigmento, mientras que la parte polimérica de cola se asocia al portador de la dispersión de pigmento. Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, los términos "hidrófobo" e "hidrófilo" son relativos entre sí.

50

### Proceso de ATRP

En una realización de la presente invención, el dispersante de pigmento se prepara mediante polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP). El proceso de ATRP se puede describir por comprender en general: polimerizar uno o más monómeros polimerizables por radicales en presencia de un sistema de iniciación; formar un polímero; y aislar el polímero formado. En la presente invención, el sistema de iniciación comprende: un iniciador monomérico que tiene un único átomo o grupo transferible por radicales; un compuesto de metal de transición, es decir, un catalizador, que participa en un ciclo redox reversible con el iniciador; y un ligando, que está coordinado con el compuesto de metal de transición. El proceso de ATRP se describe con mayor detalle en la publicación de patente internacional n.º WO 98/40415 y en las patentes de Estados Unidos con n.º 5 807 937, 5 763 548 y 5 789 487.

60

Catalizadores que se pueden usar en la preparación por ATRP del dispersante de pigmento incluyen cualquier compuesto de metal de transición que pueda participar en un ciclo redox con el iniciador y en el crecimiento de la

65

cadena polimérica. Es preferente que el compuesto de metal de transición no forme enlaces directos carbono-metal con la cadena de polímero. Los catalizadores de metal de transición útiles en la presente invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula general II,



5 en la que M es el metal de transición, n es la carga formal del metal de transición que tiene un valor de 0 a 7, y X es un contraion o un componente unido covalentemente. Ejemplos del metal de transición M incluyen, si bien no se limitan a los mismos, Cu, Fe, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Co, Mn, Ru, Mo, Nb y Zn. Ejemplos de X incluyen, si bien no se limitan a los mismos, haluro, hidroxilo, oxígeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ciano, cianato, tiocianato y azido. Un metal de transición preferente es Cu (I) y X es preferentemente haluro, por ejemplo, cloruro. Por tanto, una clase preferente de catalizadores de metal de transición es la de los haluros de cobre, por ejemplo, Cu(I)Cl. También es preferente que el catalizador de metal de transición contenga una pequeña cantidad, por ejemplo, un 1 por ciento en moles, de un conjugado redox, por ejemplo Cu(II)Cl<sub>2</sub> cuando se usa Cu(I)Cl. Catalizadores adicionales útiles en la preparación del dispersante de pigmento se describen en la patente de Estados Unidos n.º 5 807 937 en la columna 18, líneas 29 a 56. Los conjugados redox se describen con mayor detalle en la patente de Estados Unidos n.º 5 807 937 de la columna 11, línea 1, a la columna 13, línea 38.

20 Los ligandos que se pueden usar en la preparación por ATRP del dispersante de pigmento incluyen, si bien no se limitan a los mismos, compuestos que tienen uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre, que se pueden coordinar con el compuesto catalizador de metal de transición, por ejemplo, a través de enlaces sigma y/o pi. Clases de ligandos útiles incluyen, si bien no se limitan a los mismos, piridinas y bupiridinas sustituidas y no sustituidas; porfirinas; criptandos; éteres corona; por ejemplo, 18-corona-6; poliaminas, por ejemplo, etilendiamina; glicoles, por ejemplo, alquilenglicoles, tales como etilenglicol; monóxido de carbono; y monómeros de coordinación, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo. Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "(met)acrilato" y los términos similares se refieren a acrilatos, metacrilatos y mezclas de acrilatos y metacrilatos. Una clase preferente de ligandos es la de las bupiridinas sustituidas, por ejemplo, 4,4'-dialquil-bupiridilos. Ligandos adicionales que se pueden usar en la preparación del dispersante de pigmento se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 5 807 937 de la columna 18, línea 57, a la columna 21, línea 43.

30 Clases de iniciadores monoméricos que se pueden usar en la preparación por ATRP del dispersante de pigmento incluyen, si bien no se limitan a los mismos, compuestos alifáticos, compuestos cicloalifáticos, compuestos aromáticos, compuestos aromáticos policíclicos, compuestos heterocíclicos, compuestos de sulfonilo, compuestos de sulfenilo, ésteres de ácidos carboxílicos, nitrilos, cetonas, fosfonatos y mezclas de los mismos, teniendo cada uno un grupo transferible por radicales y, preferentemente, un único grupo transferible por radicales. El grupo transferible por radicales del iniciador monomérico se puede seleccionar, por ejemplo, entre grupos ciano, cianato, tiocianato, azido y haluro. Preferentemente, el grupo transferible por radicales del iniciador monomérico es un haluro. El iniciador monomérico también puede estar sustituido con grupos funcionales, por ejemplo, grupos oxiranilo, tales como grupos glicidilo. Iniciadores adicionales útiles se describen en la patente de Estados Unidos n.º 5 807 937 de la columna 17, línea 4, a la columna 18, línea 28.

45 En una realización de la presente invención, el iniciador monomérico se selecciona entre 1-halo-2,3-epoxipropano, haluro de p-toluenosulfonilo, haluro de p-toluenosulfenilo, éster de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> de ácido alfa-halocarboxílico C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, halometilbenceno, (1-haloetil)benceno, halometilnaftaleno, halometilantraceno y mezclas de los mismos. Ejemplos de ésteres de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de ácidos alfa-halocarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> incluyen, alfa-bromopropionato de hexilo, alfa-bromopropionato de 2-etilhexilo, alfa-bromohexionato de 2-etilhexilo y alfa-bromopropionato de icosanilo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "iniciador monomérico" pretende ser distinguible de los iniciadores poliméricos, tales como poliéteres, poliuretanos, poliésteres y polímeros acrílicos que tienen grupos transferibles por radicales.

50 En la preparación por ATRP del dispersante de pigmento, las cantidades y las proporciones relativas de iniciador monomérico, compuesto de metal de transición y ligando son aquellas para las que la ATRP se lleva a cabo de la forma más eficaz. La cantidad de iniciador usada puede variar ampliamente y está presente normalmente en el medio de reacción en una concentración de 10<sup>-4</sup> moles/litro (M) a 3 M, por ejemplo, de 10<sup>-3</sup> M a 10<sup>-1</sup> M. Dado que el peso molecular del dispersante de pigmento se puede relacionar directamente con las concentraciones relativas del iniciador y el monómero o monómeros, la proporción molar del iniciador con respecto al monómero es un factor importante en la preparación del polímero. La proporción molar del iniciador con respecto al monómero está por lo general en el intervalo de 10<sup>-4</sup>:1 a 0,5:1, por ejemplo, de 10<sup>-3</sup>:1 a 5 x 10<sup>-2</sup>:1.

60 En la preparación del dispersante de pigmento mediante los métodos de ATRP, la proporción molar del compuesto de metal de transición con respecto al iniciador está por lo general en el intervalo de 10<sup>-4</sup>:1 a 10:1, por ejemplo, de 0,1:1 a 5:1. La proporción molar del ligando con respecto al compuesto de metal de transición está por lo general en el intervalo de 0,1:1 a 100:1, por ejemplo, de 0,2:1 a 10:1.

65 El dispersante de pigmento se puede preparar en ausencia de disolvente, es decir, por medio de un proceso de

polimerización en masa. Generalmente, el dispersante de pigmento se prepara en presencia de un disolvente, normalmente agua y/o un disolvente orgánico. Clases de disolventes orgánicos útiles incluyen, si bien no se limitan a los mismos, ésteres de ácidos carboxílicos, éteres, éteres cíclicos, alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, disolventes de hidrocarburos aromáticos, disolventes de hidrocarburos halogenados, amidas, nitritos, sulfóxidos, sulfonas y mezclas de los mismos. También se pueden emplear disolventes supercríticos, tales como CO<sub>2</sub>, alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y fluorocarbonos. Una clase preferente de disolventes es la de los disolventes de hidrocarburos aromáticos, de los cuales ejemplos particularmente preferentes son el xileno, el tolueno, y mezclas de disolventes aromáticos tales como las disponibles en el mercado de Exxon Chemical America con la marca comercial SOLVESSO. Disolventes adicionales se describen con mayor detalle en la patente de Estados Unidos n.º 5 807 937 de la columna 21, línea 44, a la columna 22, línea 54.

La preparación por ATRP del dispersante de pigmento se lleva a cabo normalmente a una temperatura de reacción en el intervalo de 25 °C a 140 °C, por ejemplo, de 50 °C a 100 °C, y a una presión en el intervalo de 1 a 100 atmósferas, habitualmente a la presión ambiente.

El catalizador de metal de transición de la ATRP y su ligando asociado se separan o se retiran normalmente del dispersante de pigmento antes de su uso en los dispersantes de pigmento de la presente invención. La retirada del catalizador de la ATRP se puede conseguir usando métodos conocidos que incluyen, por ejemplo, añadir un agente de unión al catalizador a la mezcla de dispersante de pigmento, disolvente y catalizador, seguido de una filtración. Ejemplos de agentes de unión al catalizador adecuados incluyen, por ejemplo, alúmina, sílice, arcilla o una combinación de las mismas. Se puede hacer pasar una mezcla del dispersante de pigmento, disolvente y catalizador de ATRP a través de un lecho del agente de unión al catalizador. Alternativamente, el catalizador de la ATRP se puede oxidar *in situ*, quedando retenido el residuo oxidado del catalizador en el dispersante de pigmento.

#### 25 Monómeros

Con referencia a la fórmula general I, G es un resto hidrófobo de un monómero seleccionado entre un (met)acrilato de glicidilo que se ha hecho reaccionar con un ácido naftoico.

30 Ejemplos de ácidos naftoicos que se pueden hacer reaccionar con (met)acrilato de glicidilo incluyen, si bien no se limitan a los mismos, ácidos naftoico y ácidos hidroxinaftoicos.

W e Y pueden ser cada uno restos de monómeros seleccionados independientemente entre los que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, (met)acrilatos, y (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo. Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> (incluyendo alquilos lineales o ramificados y cicloalquilos) de los cuales W e Y pueden ser cada uno independientemente restos entre los que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo y (met)acrilato de isocano.

40 (Met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo de los cuales W e Y pueden ser cada uno independientemente restos entre los que se incluyen, si bien no se limitan a los mismos, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo. En la fórmula general I, W e Y pueden ser cada uno independientemente restos de monómeros que tienen más de un grupo (met)acrilato, tal como anhídrido (met)acrílico, bis(met)acrilato de dietilenglicol, bis(met)acrilato de 4,4'-isopropilidendifenol, (di(met)acrilato de Bisfenol A), bis(met)acrilato de 4,4'-isopropilidendifenol alcoxilado, tris(met)acrilato de trimetilolpropano y tris(met)acrilato de trimetilolpropano alcoxilado.

50 Los numerales p, q y s representan el número total promedio de restos G, W e Y, respectivamente, que aparecen por bloque o segmento de restos G (bloque G o segmento G), restos W (bloque W o segmento W) y restos Y (bloque Y o segmento Y), respectivamente. Cuando contienen más de un tipo o especie de resto monomérico, los bloques W e Y pueden tener cada uno al menos una de las arquitecturas en bloque aleatorio (por ejemplo, dibloque y tribloque), alternante, y en gradiente. La arquitectura en gradiente se refiere a una secuencia de restos monoméricos diferentes que cambia gradualmente de forma sistemática y predecible a lo largo de la cadena principal del polímero. Con fines ilustrativos, un bloque W que contiene 6 restos de metacrilato de butilo (BMA) y 6 restos de metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), para el que q es 12, puede tener arquitecturas en dibloque, tetrabloque, alternante y en gradiente tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6 642 301, col. 10, líneas 5-25. En una realización no limitante, el bloque G puede incluir aproximadamente 5-15 restos de (met)acrilato de glicidilo que han reaccionado con un ácido carboxílico aromático (tal como ácido 3-hidroxinaftoico), el bloque W puede ser un bloque aleatorio de aproximadamente 20-30 restos de BMA y HPMA y el bloque Y puede ser un bloque uniforme de aproximadamente 5-15 restos de acrilato de butilo (BA).

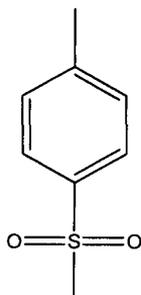
65 El orden en el que los restos monoméricos aparecen a lo largo de la cadena principal de polímero del dispersante de pigmento se determina normalmente mediante el orden en el que se alimentan los monómeros correspondientes al recipiente en el que se lleva a cabo la polimerización por radicales controlada. Por ejemplo, los monómeros que se incorporan como restos en el bloque G del dispersante de pigmento se alimentan generalmente en el recipiente de

reacción antes que los monómeros que se incorporan como restos en el bloque W, seguido por los restos del bloque Y.

5 Durante la formación de los bloques W e Y, si se alimenta más de un monómero al recipiente de reacción a la vez, las reactividades relativas de los monómeros determinan normalmente el orden en el que se incorporan a la cadena de polímero viva. Las secuencias en gradiente de restos monoméricos en los bloques W e Y se pueden preparar mediante polimerización por radicales controlada y, en particular, mediante métodos de ATRP (a) variando la proporción de monómeros alimentada al medio de reacción durante el curso de la polimerización, (b) usando una alimentación de monómeros que contiene monómeros con diferentes velocidades de polimerización, o (c) una combinación de (a) y (b). Copolímeros que contienen una arquitectura en gradiente se describen con mayor detalle en la patente de Estados Unidos n.º 5 807 937 de la columna 29, línea 29 a la columna 31, línea 35.

15 Los subíndices p, q y s representan los números promedio de restos que aparecen en los respectivos bloques G, W e Y. Los subíndices q y s tienen cada uno un valor de al menos 1, y preferentemente de al menos 5, para la fórmula general I. Además, el subíndice s tiene normalmente un valor inferior a 300, preferentemente inferior a 100 y, más preferentemente inferior a 50 (por ejemplo, 20 o inferior) para la fórmula general I. Los valores de los subíndices q y s pueden variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores indicados, por ejemplo, s puede ser un número de 1 a 100. El subíndice p puede tener un valor de al menos 1, y preferentemente de al menos 5. El subíndice p tiene también normalmente un valor inferior a 300, preferentemente inferior a 100 y, más preferentemente inferior a 50 (por ejemplo, 20 o inferior). El valor del subíndice p puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores indicados, por ejemplo, puede ser un número hasta 50. El dispersante de pigmento tiene normalmente un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a 40 000, por ejemplo, de 1000 a 30 000 o de 2000 a 20 000, tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno.

25 El símbolo  $\Phi$  de la fórmula general I es el resto del iniciador, o un derivado del mismo, usado en la preparación del dispersante de pigmento mediante polimerización por radicales controlada, y carece del grupo transferible por radicales del iniciador. Por ejemplo, cuando el dispersante de pigmento se inicia en presencia de cloruro de toluenosulfonilo, el símbolo  $\Phi$ , más específicamente  $\Phi$ - es el resto



Los símbolos  $\Phi$  también pueden representar un derivado del resto del iniciador.

35 En la fórmula general I, T es el grupo transferible por radicales del iniciador de ATRP, o un derivado del mismo. El resto del grupo transferible por radicales puede (a) permanecer en el dispersante de pigmento, (b) ser retirado o (c) ser convertido químicamente en otro resto. El grupo transferible por radicales se puede retirar por sustitución con un compuesto nucleófilo, por ejemplo, un alcóxido de metal alcalino. Cuando el resto del grupo transferible por radicales es, por ejemplo, un grupo ciano ( $-\text{CN}$ ), este se puede convertir en un grupo amida o un grupo ácido carboxílico mediante métodos conocidos en la técnica.

45 El dispersante de pigmento está normalmente presente en una dispersión de pigmento en una cantidad de al menos un 0,1 por ciento en peso, preferentemente de al menos un 0,5 por ciento en peso y, más preferentemente de al menos un 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión de pigmento. El dispersante también está normalmente presente en la dispersión de pigmento en una cantidad inferior a un 65 por ciento en peso, o inferior a un 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión de pigmento. La cantidad de dispersante de pigmento presente en la dispersión de pigmento de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores indicados.

50 El pigmento de la dispersión de pigmento se puede seleccionar entre pigmentos inorgánicos, tales como pigmentos de negro de carbón, por ejemplo, negros de horno, pigmentos de negro de carbón conductores de electricidad, pigmentos extendedores y pigmentos inhibidores de la corrosión; pigmentos orgánicos y mezclas de los mismos. Ejemplos de pigmentos orgánicos que pueden estar presentes en la dispersión de pigmento incluyen, si bien no se limitan a los mismos, perileno, verde ftalo, azul ftalo, pigmentos nitrosos, pigmentos monoazoicos, pigmentos diazoicos, pigmentos de condensación diazoicos, pigmentos colorantes básicos, pigmentos alcalinos azules, pigmentos de laca azul, pigmentos de floxina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de laca de amarillo ácido 1 y 3,

pigmentos violeta de carbazol dioxazina, pigmentos de laca de alizarina, pigmentos de cuba, pigmentos de ftaloxi amina, pigmentos de laca carmín, pigmentos de tetracloroisoidolinona y mezclas de los mismos. Entre los pigmentos inorgánicos que pueden estar presentes en la dispersión de pigmento se incluyen, por ejemplo, dióxido de titanio, dióxido de titanio conductor de electricidad y óxidos de hierro, por ejemplo, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, óxido de hierro negro y óxidos de hierro transparentes. Entre los pigmentos extendedores que pueden estar presentes en la dispersión de pigmento se incluyen, si bien no se limitan a los mismos, sílices, arcillas y sulfatos de metales alcalino-térreos, tales como sulfato de calcio y sulfato de bario. La dispersión de pigmento puede contener pigmentos de inhibición de la corrosión, tales como fosfato de aluminio y sílice modificada con calcio.

El pigmento está normalmente presente en la dispersión de pigmento en una cantidad de al menos un 0,5 por ciento en peso, o de al menos un 5 por ciento en peso, y/o de al menos un 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión de pigmento. El pigmento también está normalmente presente en la dispersión de pigmento en una cantidad inferior a un 90 por ciento en peso, o inferior a un 50 por ciento en peso, o inferior a un 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión de pigmento. La cantidad de pigmento presente en la dispersión de pigmento puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores indicados.

El pigmento y el dispersante de pigmento están normalmente presentes conjuntamente en la dispersión de pigmento en una cantidad total de un 20 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso, por ejemplo, de un 30 por ciento en peso a un 70 por ciento en peso o de un 40 por ciento en peso a un 60 por ciento en peso. Los porcentajes en peso se basan en el peso total combinado del pigmento y el dispersante de pigmento. La proporción en peso del pigmento con respecto al dispersante de pigmento es normalmente de 0,1:1 a 100:1, por ejemplo, de 0,2:1 a 5:1 o de 0,5:1 a 2:1.

La dispersión de pigmento puede comprender al menos un disolvente orgánico. Las clases de disolventes orgánicos que pueden estar presentes incluyen, si bien no se limitan a los mismos, xileno, tolueno, alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, alcohol sec-butílico, alcohol terc-butílico, alcohol iso-butílico, alcohol furfurílico y alcohol tetrahidrofurfurílico; cetonas o cetoalcoholes, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, y alcohol de diacetona; éteres, por ejemplo, dimetil éter y metil etil éter; éteres cíclicos, por ejemplo, tetrahidrofurano y dioxano; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, lactato de etilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno; alcoholes polihídricos, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, glicerol, 2-metil-2,4-pentanodiol y 1,2,6-hexanotriol; éteres con funcionalidad hidroxilo de alquilen glicoles, por ejemplo, butil 2-hidroxietil éter, hexil 2-hidroxietil éter, metil 2-hidroxipropil éter y fenil 2-hidroxipropil éter; compuestos cíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo, pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; y compuestos que contienen azufre tales como tioglicol, dimetilsulfóxido y tetrametileno sulfona.

La dispersión de pigmento se puede preparar mediante métodos que son conocidos por los expertos en la materia. Tales métodos conocidos implican normalmente el uso de medios de mezclado de energía intensiva o de molienda, tales como molinos de bolas o molinos de medios (por ejemplo, molinos de arena), tal como se ha descrito previamente en el presente documento.

La dispersión de pigmento es útil para la preparación, por ejemplo, de composiciones de revestimiento y tintas. Para formar una composición de revestimiento pigmentada, normalmente se mezcla la dispersión de pigmento con resinas, agentes de reticulación, aditivos, tales como agentes de control de flujo y disolventes adicionales. Las composiciones de revestimiento en las que se puede incorporar la dispersión de pigmento de la presente invención incluyen, por ejemplo, composiciones de imprimación aplicadas mediante pulverización líquida, inmersión o en cortina, de capa base (es decir, la capa base en un sistema capa base de color-más-transparente / capa transparente) y composiciones de revestimiento superior, y composiciones de revestimiento electrodepositables.

La presente invención se describe con mayor detalle en los ejemplos siguientes que pretenden ser únicamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones de los mismos serán evidentes para los expertos en la materia. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

**EJEMPLO DE SÍNTESIS A**

Este ejemplo describe la preparación de un dispersante acrílico, que se usó posteriormente para formar las siguientes dispersiones de pigmento. El dispersante acrílico se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas en la tabla A:

Tabla A

Ingredientes	Peso (gramos)
<b>Carga I</b>	
Acetato de n-butilo	1854,80
2,2"-Bipiridilo	17,18
Polvo de cobre (0)	6,99

Metacrilato de glicidilo	703,89
Cloruro de p-toluenosulfonilo	104,5
<b>Carga II</b>	
Metacrilato de n-butilo	739,08
Metacrilato de hidroxipropilo	1034,21
Acetato de n-butilo	1854,80
<b>Carga III</b>	
Acrilato de n-butilo	683,79
<b>Carga IV</b>	
Ácido acético	65,79
Resina de intercambio iónico*	419,95
<b>Carga V</b>	
Ácido 3-hidroxi-2-naftoico	526,71
*(AMBERLITE IRC-748I) disponible comercialmente en ALFA AE-SAR.	

Se mezcló la carga I en un matraz de fondo redondo de 12 litros equipado con un agitador de motor neumático, un termopar, un adaptador de nitrógeno y un condensador. La mezcla se roció después con nitrógeno durante 15 minutos. Tras el rociado, la solución de reacción se calentó en atmósfera protectora de nitrógeno hasta 70 °C y se mantuvo durante 1,5 horas. La carga II se mezcló en un embudo de adición y se roció con nitrógeno durante 15 minutos antes de añadirla. Se añadió la carga II a lo largo de 15 minutos y, en atmósfera de nitrógeno, la temperatura se incrementó también hasta 80 °C y se mantuvo durante 1,5 horas. La carga III se añadió entonces a un embudo de adición y se roció con nitrógeno durante 15 minutos antes de añadirla. Después la carga III se añadió a la reacción a lo largo de 20 minutos en atmósfera de nitrógeno mientras se mantenía la temperatura a 80 °C. La reacción se mantuvo a 80 °C hasta que los sólidos totales alcanzaron el 47 %. La mezcla de reacción se filtró a continuación a través de papel de filtro cualitativo para eliminar el cobre en masa. Seguidamente se añadió la carga IV a 80 °C y se dejó en agitación durante 1,5 horas mientras se mantenía expuesta al aire. La resina de intercambio iónico se separó entonces mediante filtración usando papel de filtro cualitativo. A continuación se añadió la carga V y la solución de reacción se colocó en vacío y se calentó hasta 60 °C. Aproximadamente un 6,5 % de la solución de reacción se eliminó mediante destilación a vacío. Después, la presión de la reacción volvió a presión ambiente y se dejó proceder a 110 °C hasta que el valor de ácido fue inferior a 1 meq KOH/g. El material resultante se encontró que tenía un 57,3 % de sólidos con un peso molecular promedio en número de 3627 g/mol, un peso molecular promedio en peso de 14 979 g/mol y una relación  $M_w/M_n$  de 2,8.

## 20 EJEMPLOS DE DISPERSIÓN DE PIGMENTO 1-7

### Ejemplo 1

Se molió pigmento amarillo 138 (PY 138) y se dispersó en la fórmula base de molienda mostrada en la tabla 1, en un dispositivo QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX Process Equipment) usando un medio de molienda YTZ de 0,3 mm hasta el valor de turbidez final en % mostrado en la tabla 2.

### Ejemplo 2

Se molió pigmento amarillo 139 (PY 139) y se dispersó en la fórmula base de molienda mostrada en la tabla 1, en un dispositivo QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX Process Equipment) usando un medio de molienda YTZ de 0,3 mm hasta el valor de turbidez final en % mostrado en la tabla 2.

### Ejemplo 3

Se molió pigmento rojo 179 (PR 179) y se dispersó en la fórmula base de molienda mostrada en la tabla 1, en un dispositivo QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX Process Equipment) usando un medio de molienda YTZ de 0,3 mm hasta el valor de turbidez final en % mostrado en la tabla 2.

### 40 Ejemplo 4

Se molió pigmento violeta 29 (PV 29) y se dispersó en la fórmula base de molienda mostrada en la tabla 1, en un dispositivo QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX Process Equipment) usando un medio de molienda YTZ de 0,3 mm hasta el valor de turbidez final en % mostrado en la tabla 2.

### 45 Ejemplo 5

Se molió pigmento azul 15:3 (PB 15:3) y se dispersó en la fórmula base de molienda mostrada en la tabla 1, en un dispositivo QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX Process Equipment) usando un medio de molienda YTZ de 0,3 mm hasta el valor de turbidez final en % mostrado en la tabla 2.

**Ejemplo 6**

Se molió Lumogen Negro FK 4280 y se dispersó en la fórmula base de molienda mostrada en la tabla 1, en un dispositivo QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX Process Equipment) usando un medio de molienda YTZ de 0,3 mm hasta el valor de turbidez final en % mostrado en la tabla 2.

**Ejemplo 7**

Se molió una dispersión de pigmento convencional de Lumogen Negro FK 4280 y se dispersó en la fórmula base de molienda mostrada en la tabla 1, usando un dispositivo de dispersión Dispermat modelo CN F2 con el accesorio Dispermat + TML 1 (cesta de molienda), usando un medio de molienda Zirconox de 1,2-1,7 mm, hasta un valor de Hegman de 6. El valor de turbidez final en % se muestra en la tabla 2.

**Tabla 1**

Ingredientes de base de molienda	% en peso de Fórmula de tinte						
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Dispersante Ejemplo A	29,07	28,92	25,46	29,98	29,68	20,07	20,95
Acetato de n-butilo	60,78	60,97	64,35	59,52	58,89	0	0
Xileno	0	0	0	0	0	69,92	0
Acetato de PM Dowanol	0	0	0	0	0	0	68,58
Sinérgico Solsperse 5000 (Lubrizol)	0	0	0	0	1,05	0	0
Paliotol Amarillo L 0962 HD (Pigmentos BASF)	10,15	0	0	0	0	0	0
Paliotol Amarillo L 2140 HD (Pigmentos BASF)	0	10,11	0	0	0	0	0
Irgazin Rojo 379 (Pigmentos Ciba)	0	0	10,19	0	0	0	0
Perrindo Violeta 29 V4050 (Sun Chemical)	0	0	0	10,50	0	0	0
Heliogen Azul L7081D (Pigmentos BASF)	0	0	0	0	10,38	0	0
Lumogen Negro FK 4280 (Pigmentos BASF)	0	0	0	0	0	10,01	10,47

**Tabla 2**

Características del tinte	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
% No volátiles en peso	39,22	39,03	35,65	40,48	41,11	30,08	15,00
% Pigmento en peso	10,15	10,11	10,19	10,5	10,38	10,01	10,00
% Turbidez*	0,4	0,4	0,1	0,1	0,2	0,3	34,9

\*Para el análisis, los tintes finales se diluyeron con disolvente. El % de turbidez se midió con un espectrofotómetro X-Rite 8400 en modo de transmitancia con una celda de longitud de recorrido de 500 micrómetros. El % de turbidez comunicado en el presente documento es a una transmitancia de aproximadamente un 17,5 % a la longitud de onda de absorbancia máxima.

Ejemplos de composiciones de revestimiento 8-11

**Ejemplo 8**

Se formuló una pintura usando 7,15 g de revestimiento transparente para automóviles de PPG Industries, Inc. (Diamond coat, DCT5002HC/DCT5001B) y 2,96 g de una mezcla de tintes que consistía en: un 10,14 % en peso de tinte del ejemplo 1, un 6,17 % de tinte del ejemplo 2, un 12,21 % en peso de tinte del ejemplo 3, un 33,40 % en peso de tinte del ejemplo 4, y un 38,08 % en peso de tinte del ejemplo 5. La cantidad de pigmento en la pintura era de un 6 % en peso de los no volátiles totales en la pintura, y el porcentaje en peso de cada pigmento individual respecto al contenido de pigmento total era de un 10 % de pigmento amarillo 138, un 6 % en peso de pigmento amarillo 139, un 12 % de pigmento rojo 179, un 34 % de pigmento violeta 29, y un 38 % de pigmento azul 15:3. Esta pintura se

extendió usando una varilla en espiral para aplicación de pintura de alambre enrollado #40 (PA-4140, Byk-Gardner) sobre un panel blanco de aluminio TRU 04 x 12 x 038, revestido con rodillo, tratado y sin pulir (APR33700, ACT Test Panels). El valor de oscuridad de la película de pintura curada, el porcentaje total de reflectancia solar (% TSR), y la acumulación de calor del panel se midieron y se comunicaron en la tabla 3.

5

**Ejemplo comparativo 9**

El ejemplo 8 se repitió para producir un panel pintado, salvo que la mezcla de tinte se produjo a partir de una mezcla de tintes convencionales, en la que el porcentaje en peso de los pigmentos en la pintura final era el mismo que el del ejemplo 8, específicamente, un 6 % en peso de pigmento respecto a los no volátiles totales de los cuales es un 10 % de pigmento amarillo 138, un 6 % en peso de pigmento amarillo 139, un 12 % de pigmento rojo 179, un 34 % de pigmento violeta 29, y un 38 % de pigmento azul 15:3. El panel se ensayó para determinar la oscuridad, el % TRS y la acumulación de calor tal como se dan en la Tabla 3. El ejemplo 8 mostraba una oscuridad significativamente mejorada en comparación con el ejemplo comparativo 9.

10

15

**Ejemplo 10**

Se formuló una pintura usando 7,15 g de revestimiento transparente para automóviles de PPG Industries, Inc. (Diamond coat, DCT5002HC/DCT5001B) y 2,89 g del tinte del ejemplo 6. La cantidad de pigmento en la pintura era de un 6 % en peso de los no volátiles totales en la pintura. Esta pintura se extendió sobre un panel como en el ejemplo 8 y se ensayó para determinar la oscuridad, el % TRS y la acumulación de calor tal como se dan en la Tabla 3.

20

**Ejemplo 11**

El ejemplo 10 se repitió salvo que se usaron 2,78 g del tinte del ejemplo 7 en lugar del tinte del ejemplo 6. La cantidad de pigmento en la pintura era de un 6 % en peso de los no volátiles totales en la pintura. Esta pintura se extendió sobre un panel como en el ejemplo 10 y se ensayó para determinar la oscuridad, el % TRS y la acumulación de calor tal como se dan en la Tabla 3. El ejemplo 10 mostraba una oscuridad significativamente mejorada en comparación con el ejemplo 11.

25

30

**Ejemplo comparativo 12**

Como ejemplo comparativo de los ejemplos 8-11, se formuló una pintura que contenía negro de carbón usando revestimiento transparente para automóviles de PPG Industries, Inc. (Diamond coat, DCT5002HC/DCT5001B) y un tinte negro convencional. La cantidad de pigmento de negro de carbón en la pintura era de un 6 % en peso de los no volátiles totales en la pintura. Esta pintura se extendió sobre un panel como en los ejemplo 8-11 y se ensayó para determinar la oscuridad, el % TRS y la acumulación de calor tal como se dan en la tabla 3. Los ejemplos 8, 9, 10 y 11 mostraban todos un % TRS significativamente mejorado y un aumento de la temperatura significativamente menor por encima de la temperatura ambiente que el ejemplo 12.

35

40

**Tabla 3**

Ejemplo	Oscuridad*	% TSR**	ΔTlu °C (°F)***
8	299	32,7	44 (112)
9 (Comparativo)	222	34,7	44 (112)
10	343	32,8	46 (115)
11	234	34,4	41 (106)
12 (Comparativo)	327	4,3	65 (149)

\* La oscuridad se midió obteniendo los datos de color en un espectrofotómetro (XRite MA68, usando datos de color de 75°) y usando la siguiente fórmula: Oscuridad = 100 \* (log 10 (Xn/X) - log 10 (Yn/Y) - log 10 (Zn/Z)), tal como se discute en K. Lippok-Lohmer, *Farbe+Lack*, 92, pág. 1024 (1986).

\*\* El porcentaje total de reflectancia solar (% TSR) se calculó usando los métodos de las normas ASTM E 903 y ASTM E 891 a partir de los datos medidos con un espectrofotómetro Cary 500 (Varian) a lo largo de un intervalo de longitudes de onda de 300 - 2500 nm.

\*\*\* La acumulación de calor se cuantificó mediante el aumento de temperatura por encima de la temperatura ambiente en el laboratorio bajo una lámpara de calor tal como se describe en la norma ASTM D 4803-97.

**Ejemplo comparativo 13: Panel blanco**

Como ejemplo comparativo de los paneles revestidos de los ejemplos 8-12, se midieron la oscuridad, el porcentaje total de reflectancia solar (% TSR), y la acumulación de calor (ΔTlu) sobre un panel blanco revestido como el usado en esos ejemplos, específicamente un panel blanco de aluminio TRU 04 x 12 x 038, revestido con rodillo, tratado y sin pulir (APR33700, ACT Test Panels). El valor de oscuridad fue de 11, el % TSR de 73,3 y la ΔTlu de 35 °C (95 °F).

45

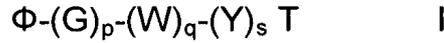
50

Los expertos en la materia reconocerán fácilmente que se pueden efectuar modificaciones a la invención sin alejarse de los conceptos divulgados en la descripción previa. Tales modificaciones se han de considerar incluidas en las reivindicaciones siguientes, a menos que las reivindicaciones, por su redacción, indiquen expresamente lo contrario. De acuerdo con esto, las realizaciones particulares descritas con detalle en el presente documento son solo  
5 ilustrativas y no se limitan al alcance de la invención que se va a dar con la total amplitud de las reivindicaciones adjuntas y cualquiera y la totalidad de los equivalentes de las mismas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un dispersante de pigmento que comprende un copolímero tribloque que tiene una estructura de cadena polimérica representada por la siguiente fórmula general I,

5



en la que

- 10
- G es un resto de al menos un monómero etilénicamente insaturado y polimerizable por radicales seleccionado entre un (met)acrilato de glicidilo que se ha hecho reaccionar con ácido naftoico;
  - W e Y son restos de al menos un monómero etilénicamente insaturado y polimerizable por radicales seleccionado entre ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico; siendo W e Y diferentes entre sí;
  - $\Phi$  es un resto hidrófobo de un iniciador o un derivado del mismo y carece del grupo transferible por radicales;
- 15
- T es un grupo transferible por radicales del iniciador o un derivado del mismo;
  - p, q y s representan los números promedio de restos que aparecen en un bloque de restos; p, q y s son cada uno independientemente al menos 1.

20 2. El dispersante de la reivindicación 1, en el que dicho ácido naftoico comprende ácido hidroxil naftoico.

3. El dispersante de la reivindicación 1, en el que W comprende (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo.

4. El dispersante de la reivindicación 1, en el que Y comprende (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo.