



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 223**

51 Int. Cl.:  
**C08F 220/28** (2006.01)  
**C09D 4/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08010367 .4**  
96 Fecha de presentación : **06.06.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2006313**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Dispersantes de pigmento, su proceso de producción y su uso.**

30 Prioridad: **19.06.2007 JP 2007-160881**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.10.2011**

73 Titular/es: **DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS  
MFG. Co., Ltd.  
7-6 Nihonbashi Bakuro-cho 1-chome  
Chuo-ku, Tokyo 103-8383, JP**

72 Inventor/es: **Shimanaka, Hiroyuki;  
Murakami, Yoshikazu;  
Isobe, Satoshi;  
Ota, Takaaki;  
Takada, Jyunki y  
Dosho, Satoshi**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 367 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispersantes de pigmento, su proceso de producción y su uso

### 5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a dispersantes de pigmento (que pueden denominarse en lo sucesivo en este documento simplemente "dispersantes") sustancialmente libres de compuestos orgánicos volátiles (en lo sucesivo en este documento denominados "VOC"), su proceso de producción y su uso.

10

### **Antecedentes de la invención**

En vista de problemas medioambientales tales como el calentamiento global y la contaminación atmosférica, actualmente se están realizando reducciones de VOC en diversos campos tales como pinturas, tintas y materiales de construcción. Tomando el campo de las pinturas, se está realizando el desarrollo de pinturas en diversas formas, por ejemplo, pinturas impulsadas, pinturas con alto contenido en sólidos y pinturas de base acuosa como pinturas sensibles al medioambiente. En particular, las pinturas de base acuosa están experimentando un desarrollo activo, dando como resultado el desarrollo de pinturas con bajo contenido de VOC y pinturas con nulo contenido de VOC en intentos de reducir el VOC. La expresión "pintura con bajo contenido en VOC" significa una pintura de base acuosa cuyo contenido de VOC es del 0,1% en peso o inferior, mientras que la expresión "pintura con nulo contenido de VOC" significa una pintura de base acuosa cuyo contenido de VOC es menor del 0,01% en peso, en otras palabras, 100 ppm. Por lo tanto, se están realizando gran cantidad de trabajos para reducir el contenido de VOC en dispersiones de resina que se usarán en pinturas, tales como soluciones y emulsiones aglutinantes, y también para reducir el contenido de VOC en auxiliares formadores de películas y similares que pueden convertirse en VOC. También se considera necesario reducir el contenido de VOC en dispersantes que se usarán en dichas pinturas.

En una dispersión a alta concentración de un pigmento, se usa un dispersante para mantener al pigmento dispersado. Debido a los VOC contenidos en una solución acuosa del dispersante, una gran cantidad de VOC está contenida en la dispersión de pigmento. Por lo tanto, no se han podido usar dispersiones de pigmento convencionales en pinturas con bajo contenido de VOC o pinturas con nulo contenido de VOC desde el punto de vista medioambiental. Existe, por lo tanto, una demanda pendiente de una reducción de VOC, particularmente una dispersión de pigmento utilizable en pinturas con bajo contenido de VOC o pinturas con nulo contenido de VOC.

Los tensioactivos se emplean como un tipo de dispersantes que tienen utilidad común. Usando estos tensioactivos, también se han desarrollado dispersiones de pigmento sustancialmente libres de VOC. Los tensioactivos tienen, sin embargo, bajo peso molecular y alta hidrofilia, de modo que los recubrimientos formados a partir de pinturas, que contienen dispersiones de pigmento que utilizan estos tensioactivos, son malos en términos de impermeabilidad al agua. Por consiguiente, se han desarrollado dispersantes de pigmento de tipo de alto peso molecular. Al proporcionar un dispersante con un alto peso molecular, un recubrimiento con el dispersante contenido en su interior puede mostrar una buena impermeabilidad al agua. Además, se requiere que un aglutinante y un dispersante a usar en una pintura tengan buena compatibilidad entre sí. Un dispersante equipado con estas propiedades en combinación es, por lo tanto, necesario.

Como resultado de una investigación inicial, se descubrió que, aunque los dispersantes a base de resina acrílica son adecuados como dispersantes para pigmentos, apenas puede reducirse el contenido de VOC de los dispersantes. Como razón para esto, se obtiene un dispersante acrílico mediante polimerización en solución. Incluso mediante un método que incluye formar el dispersante en una solución acuosa y a continuación calentar la solución acuosa para eliminar por destilación el disolvente y monómeros residuales como VOC de la solución, es difícil eliminar completamente los VOC de la solución acuosa del dispersante debido a los efectos del punto de ebullición del agua y el de los VOC y su relación azeotrópica. Como consecuencia, una gran mayoría de VOC sigue quedando en el dispersante.

Existe otro método que vierte la solución descrita anteriormente del dispersante en un disolvente malo para el dispersante, tal como agua, y hace que el dispersante precipite en el disolvente para retirar componentes de VOC del dispersante. En este caso, el dispersante es hidrófobo, de modo que las partículas del dispersante se agregan en una forma sólida, en masa o de polvo en el mal disolvente y, por lo tanto, el VOC queda confinado en las partículas del dispersante. El VOC no puede eliminarse, ni siquiera cuando el dispersante se lava. Incluso cuando el dispersante se seca, sigue siendo difícil eliminar completamente el VOC del dispersante.

### 60 **Sumario de la invención**

Es un objeto de la presente invención, por lo tanto, proporcionar un dispersante de pigmento libre de VOC, un proceso de producción del dispersante de pigmento, una solución acuosa del dispersante de pigmento, y una dispersión de pigmento que utiliza el dispersante de pigmento. La presente invención también tiene un objeto adicional más de la misma en la provisión de un dispersante de pigmento que tiene buena compatibilidad con un aglutinante resinoso para pinturas o similares y puede proporcionar recubrimientos con buena impermeabilidad al

65

agua.

Los objetos descritos anteriormente de la presente invención pueden conseguirse mediante la presente invención que se describirá en lo sucesivo en este documento. Descrita específicamente, la presente invención proporciona, de acuerdo con la reivindicación 1, un dispersante de pigmento que comprende:

(a) del 5 al 30% en peso de unidades monoméricas de vinilo aromático y/o heterocíclico,

(b) del 10 al 30% en peso de unidades monoméricas que tienen grupos ácidos,

(c) del 40 al 80% en peso de unidades monoméricas de éster de (met)acrilato, y

(d) del 5 al 30% en peso de unidades monoméricas que tienen cadenas de poli(alquilen(C<sub>2-6</sub>)glicol) o cadenas de éter de mono(alquilo C<sub>1-22</sub>) del glicol, teniendo las cadenas de poli(alquilen(C<sub>2-6</sub>)glicol) o cadenas de éter de mono(alquilo C<sub>1-22</sub>) un peso molecular promedio en número de 150 a 1.500,

suponiendo una suma de las unidades monoméricas (a) a (d) el 100% en peso,

en el que el dispersante de pigmento tiene un valor ácido de 30 a 300 mgKOH/g, un peso molecular promedio en número de 5.000 a 30.000, y un contenido de compuestos orgánicos, cuyos puntos de ebullición no son superiores a 250°C, no superior al 0,2% en peso.

En el dispersante descrito anteriormente, los grupos éster en las unidades monoméricas (c) pueden ser preferiblemente grupos alifáticos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o grupo alicíclicos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono.

La presente invención también proporciona un proceso para la producción de un dispersante de pigmento, según se define adicionalmente mediante la reivindicación 3, que comprende:

polimerizar (a') del 5 al 30% en peso de un monómero de vinilo aromático y/o heterocíclico, (b') del 10 al 30% en peso de un monómero que tiene un grupo ácido, (c') del 40 al 80% en peso de un monómero de éster de (met)acrilato, y (d') del 5 al 30% en peso de un monómero que tiene una cadena de poli(alquilen(C<sub>2-6</sub>)glicol) o cadena de éter de mono(alquilo C<sub>1-22</sub>) del glicol, teniendo dicha cadena de poli(alquilen(C<sub>2-6</sub>)glicol) o cadena de éter de mono(alquilo C<sub>1-22</sub>) un peso molecular promedio en número de 150 a 1.500, suponiendo una suma de los monómeros (a') a (d') el 100% en peso, con un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico soluble en agua para obtener una mezcla de polimerización con un polímero resultante contenido en su interior,

combinar y mezclar la mezcla de polimerización y agua conjuntamente para emulsionar o disolver el polímero en el agua de modo que se obtenga una emulsión o solución del polímero,

añadir un ácido a la emulsión o solución del polímero para hacer que el polímero precipite, de modo que se obtenga una mezcla de agua y el polímero, y a continuación,

calentar la mezcla a una temperatura no inferior a un punto de enturbiamiento del polímero.

Por ejemplo, la mezcla de polimerización se vierte en agua para hacer que precipite el polímero, y el polímero precipitado de este modo y una solución acuosa de un álcali se combinan y se agitan conjuntamente para emulsionar o disolver el polímero, de modo que se obtenga una emulsión o solución del polímero; o la mezcla de polimerización y una solución acuosa de un álcali se combinan y se agitan conjuntamente para obtener una solución del polímero, y se añade un ácido a la solución para hacer que precipite el polímero, de modo que se obtenga una mezcla del polímero y agua.

En el proceso de producción descrito anteriormente, el disolvente orgánico soluble en agua puede ser preferiblemente al menos un disolvente seleccionado entre el grupo constituido por metanol, etanol, isopropanol, alcohol n-propílico, etilenglicol, propilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, acetona y tetrahidrofurano; y el iniciador de la polimerización puede ser preferiblemente uno de un producto de acoplamiento de productos de descomposición radicalaria, el cual tiene un punto de ebullición no inferior a 250°C.

En el proceso de producción descrito anteriormente, el iniciador de la polimerización puede ser preferiblemente al menos un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por

2,2'-azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo),

2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo),

2,2'-azobis (2,2,4-trimetilpentano),

4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxi-etil]propionamida}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]-propionamida}, persulfato de amonio, persulfato sódico, persulfato potásico y peróxido de hidrógeno; el ácido puede ser preferiblemente un ácido inorgánico; y el álcali puede ser preferiblemente un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por amoníaco, dietanolamina, trietanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, hidróxido de litio, hidróxido sódico e hidróxido potásico.

La presente invención proporciona adicionalmente una solución acuosa de un dispersante de pigmento, en la que la solución acuosa se ha obtenido neutralizando el dispersante de pigmento descrito anteriormente de la presente invención con un álcali en agua, tiene un contenido de dispersante de pigmento no superior al 50% en peso, y tiene un contenido de compuestos orgánicos, cuyos puntos de ebullición no son superiores a 250°C, no superior al 0,05% en peso.

La presente invención proporciona adicionalmente una dispersión de pigmento que comprende al menos un pigmento, agua, el dispersante de pigmento descrito anteriormente de la presente invención, y un álcali y que tiene un contenido de compuestos orgánicos, cuyos puntos de ebullición no son superiores a 250°C, no superior al 0,01% en peso.

El uso del dispersante o la dispersión de pigmento de acuerdo con la presente invención, que está sustancialmente libre de VOC, en productos colorantes en los que VOC ha estado contenido hasta la fecha, tales como pinturas, tintas de impresión, tintas para papelería y tintas de inyección de tinta para la solución de problemas medioambientales tales como la contaminación atmosférica, hace posible reducir VOC en dichos productos colorantes y, por lo tanto, proporcionar productos colorantes sustancialmente sin carga medioambiental.

#### **Descripción detallada de la invención y realizaciones preferidas**

La presente invención se describirá a continuación con más detalle en base a mejores modos de realizar la presente invención. El dispersante de acuerdo con la presente invención se caracteriza por que comprende las unidades monoméricas (a)-(d) en contenidos en los intervalos específicos respectivos, descritos anteriormente y el contenido de VOC es del 0,2% en peso o inferior. El control del contenido de VOC en el contenido descrito anteriormente puede conseguirse mediante el proceso de la presente invención para la producción del dispersante. Descrito específicamente, el disolvente para su uso en el proceso de producción de la presente invención es un disolvente soluble en agua a partir del cual el dispersante resultante puede recogerse fácilmente, y como el iniciador de la polimerización para su uso en la polimerización, se usa un iniciador de la polimerización cuyos subproductos de descomposición apenas puedan convertirse en VOC. Después de la polimerización, la mezcla de polimerización se somete a precipitación con agua y/o precipitación con ácido, seguida de calentamiento. Como consecuencia, el disolvente que puede formar VOC, los monómeros sin reaccionar y las impurezas formadas a través de reacciones secundarias pueden eliminarse fácilmente, y el dispersante obtenido de este modo está sustancialmente libre de VOC. De acuerdo con la presente invención, el contenido de VOC puede reducirse al 0,2% en peso o inferior, más preferiblemente el 0,1% en peso o inferior en base el dispersante (que en lo sucesivo en este documento puede denominarse "polímero" en algunos casos).

Además, el dispersante descrito anteriormente puede neutralizarse con un álcali en una solución acuosa que tiene un contenido de sólidos resinosos del 50% en peso o inferior, haciendo posible, de este modo, obtener una solución acuosa que contiene VOC al 0,05% en peso o inferior, más preferiblemente el 0,025% en peso o inferior. Al dispersar un pigmento en agua mientras se usa la solución acuosa del pigmento, el pigmento puede formarse en una dispersión de pigmento que contiene VOC al 0,01% en peso o inferior.

Las unidades monoméricas que componen el dispersante de acuerdo con la presente invención son las unidades (a)-(d), y se caracterizan típicamente especialmente por el uso de las unidades monoméricas (d) que tienen las cadenas de glicol o las cadenas de éter monoalquílico de glicol que siguen a la polimerización, se unen como cadenas injertadas a una estructura principal (ambas de estas cadenas pueden denominarse colectivamente en lo sucesivo en este documento "cadenas de glicol"). Como cadenas de glicol, es necesario que contengan unidades de etilenglicol (EG) y que muestren solubilidad en agua. Los compuestos que pueden formar dichas cadenas de glicol pueden ser glicoles conocidos convencionalmente incluyendo, por ejemplo, polietilenglicol (PEG), copolímeros aleatorios de etilenglicol (EG)-propilenglicol (PG), copolímeros de bloque de PEG-PPG, copolímeros tribloque de PEG-PPG-PEG, copolímeros tribloque de PPG-PEG-PPG, copolímeros de PEG-butilenglicol, copolímeros de bloque de PEG-polibutilenglicol, copolímeros aleatorios de PEG-hexilenglicol, y sus derivados de éter monoalquílico en que uno de sus extremos son monoésteres de alquilo C<sub>1-22</sub>.

Se requiere que el dispersante de acuerdo con la presente invención muestre hidrofilia mediante la inclusión de unidades de EG en su estructura, y por lo tanto, las unidades de EG pueden estar contenidas preferiblemente al 50% en peso o más, más preferiblemente al 75% en peso o más en las cadenas de glicol. Se prefiere particularmente un copolímero aleatorio o copolímero de bloque de EG-PG o su derivado de éter monometílico, éter monoetilico o éter monopropílico, que contiene unidades de PEG o unidades de EG al 75% en peso o más.

Las cadenas de glicol introducidas como cadenas injertadas en el dispersante de acuerdo con la presente invención son importantes para asegurar que el dispersante que se obtendrá mediante precipitación con agua o precipitación con ácido de una solución polimérica disponible de la polimerización en solución y el calentamiento posterior no contendrá VOC. Describas específicamente, las cadenas de glicol muestran hidrofilia y, cuando la solución del dispersante se somete a precipitación con agua y/o precipitación con ácido para hacer que el dispersante precipite, el dispersante se forma en micropartículas mediante la acción emulsionante de las cadenas de glicol para proporcionar una dispersión de una dispersión blanca lechosa a translúcida. El VOC está, por lo tanto, apenas confinado en el interior del dispersante.

Cuando una solución de una resina convencional altamente hidrófoba o similar en un ácido orgánico se vierte en agua para hacer que la resina o similar precipite, las partículas de resina precipitadas de este modo tienen una fuerte cohesión, de modo que estas partículas de resina apenas se forman en un estado emulsionado o disperso y se convierten en partículas grandes, sólidas, en masa, pulverulentas o en copos para incluir VOC en las partículas de resina. En este caso, el VOC dentro de las partículas de resina no puede eliminarse ni siquiera cuando el precipitado de la resina se lava. Incluso cuando la resina se seca, sigue siendo imposible eliminar completamente el VOC de la resina. En el caso del dispersante de acuerdo con la presente invención, sin embargo, el dispersante no puede formarse en micropartículas en agua debido a la inclusión de las cadenas de glicol hidrófilas en su estructura, de modo que el VOC contenido de forma inherente en el dispersante no está confinado en el dispersante. En el dispersante, el contenido de VOC puede reducirse consecuentemente.

En la presente invención, el VOC en el dispersante puede reducirse adicionalmente calentando el producto de precipitación bajo el agua del dispersante al punto de enturbiamiento del dispersante según lo determinado mediante las cadenas de glicol incorporadas en el dispersante, o más. En general, las cadenas de glicol se disuelven en agua mediante puentes de hidrógeno entre sus átomos de oxígeno del éter y moléculas de agua y, cuando se calientan, los puentes de hidrógeno desaparecen de modo que las cadenas de glicol pierden su solubilidad en agua. Esta temperatura de calentamiento se denomina "punto de enturbiamiento". En la presente invención, las cadenas de glicol en el dispersante también llevan al dispersante a un estado emulsionado o dispersado debido a su hidrofilia. Al elevar la temperatura de calentamiento al punto de enturbiamiento del dispersante según lo determinado por sus cadenas de glicol o más, se hace que las moléculas de agua se separen de las cadenas de glicol, y al mismo tiempo, el VOC que existe junto con el agua en las superficies del dispersante también se separa del dispersante, de modo que el VOC en el dispersante puede reducirse adicionalmente.

En la etapa de calentamiento descrita anteriormente, el dispersante en estado emulsionado o dispersado puede recogerse del agua mediante filtración o similares. El calentamiento hasta el punto de enturbiamiento o superior insolubiliza las cadenas de glicol en el dispersante, produciendo de este modo un efecto ventajoso ya que se permite que las partículas del dispersante se agreguen para facilitar su filtración.

En general, cuando mayor sea el peso molecular de las cadenas de glicol o cuantas más unidades de EG haya en las cadenas de glicol, más elevado será el punto de enturbiamiento. A medida que el peso molecular de las cadenas de glicol aumenta en la presente invención, el punto de enturbiamiento se vuelve más elevado de modo que hay que elevar la temperatura de calentamiento para la eliminación descrita anteriormente de VOC que utiliza el punto de enturbiamiento. A la temperatura de calentamiento elevada de este modo, sin embargo, existe un problema potencial en que las partículas del dispersante pueden experimentar unión por fusión en partículas más grandes. Si el peso molecular de las cadenas de glicol es excesivamente alto, existe un problema potencial en que, cuando se usa este dispersante para obtener una dispersión de pigmento y la dispersión de pigmento se usa en una pintura o similares, el recubrimiento resultante puede estar provisto de mala impermeabilidad al agua debido a la alta hidrofilia del dispersante. Como el peso molecular promedio en número de las cadenas de glicol, de 150 a 1.500 se prefiere, por lo tanto, prefiriéndose más de 200 a 600. En este intervalo, el punto de enturbiamiento del dispersante de acuerdo con la presente invención puede controlarse preferiblemente en un intervalo de 30 a 70°C, más preferiblemente en un intervalo de 35 a 50°C. Dado que la temperatura de la solución del dispersante está próxima a temperatura ambiente, un punto de enturbiamiento inferior a 30°C puede necesitar el enfriamiento de la solución del dispersante en algunos casos en verano o similares. Un punto de enturbiamiento superior a 70°C, por otro lado, puede dar como resultado la unión por fusión del dispersante precipitado en algunos casos y además, requiere una gran cantidad de energía para calentar la solución del dispersante al punto de enturbiamiento. Desde el punto de vista del ahorro de energía, se prefiere, por lo tanto, un punto de enturbiamiento más bajo. Debe observarse que la expresión "punto de enturbiamiento" como se usa en este documento significa una temperatura a la cual la agregación de partículas del dispersante comienza a tener lugar de forma pronunciada cuando la solución del dispersante se calienta. Se considera que este punto de enturbiamiento se deriva del punto de enturbiamiento de las cadenas de glicol injertadas. Si se calienta por encima del punto de enturbiamiento, se hace que el dispersante se separe, de modo que su solución se separe en una capa de agua transparente y el dispersante en una forma en masa.

Es también una característica principal del proceso de producción de acuerdo con la presente invención que, en la producción del dispersante, no se necesita ninguna etapa de secado para el dispersante. Para la reducción de VOC, es una práctica habitual retirar VOC del dispersante mediante secado. En la presente invención, sin embargo, el dispersante puede obtenerse en una forma sustancialmente libre de VOC añadiendo agua a la solución de

dispersante obtenida mediante polimerización en solución o añadiendo un ácido a la solución de dispersante para hacer que el dispersante precipite y a continuación calentando la mezcla resultante. En la producción del dispersante, la presente invención, por lo tanto, no requiere ninguna etapa de secado, de modo que se impide que el dispersante se una por fusión, lo que en caso contrario tendría lugar mediante el secado. Como resultado, no se requiere ninguna etapa de trituración para el dispersante, haciendo posible, de este modo, reducir el tiempo y el coste del proceso y también contribuir al ahorro de energía, dado que la energía eléctrica para dichas etapas de secado y trituración no se usa.

Además, se considera que las cadenas de glicol en el dispersante muestran buena compatibilidad con una emulsión de resina que se usará en una pintura o similar. En general, la emulsión de resina puede obtenerse realizando polimerización de la emulsión mientras se usa un emulsionante no iónico tal como PEG-éter monoalquílico. Cuando esta emulsión y la dispersión de pigmento de acuerdo con la presente invención se mezclan, las cadenas de glicol en el dispersante y el emulsionante en la emulsión se disuelven entre sí, de modo que la emulsión y el dispersante muestran una buena compatibilidad.

La solución acuosa que contiene el dispersante de acuerdo con la presente invención también se caracteriza por que no contiene sustancialmente VOC. En una dispersión de pigmento acuosa convencional, un disolvente orgánico soluble en agua de bajo peso molecular está contenido, y el disolvente actúa para humedecer instantáneamente superficies de los pigmentos con agua para facilitar la dispersión del pigmento. La solución acuosa de dispersante de acuerdo con la presente invención no contiene un pigmento tal como se ha descrito anteriormente, y se considera que es débil en la acción humectante del pigmento. Sin embargo, el dispersante de acuerdo con la presente invención se caracteriza por que sus cadenas de glicol muestran un efecto humectante para el pigmento y producen un buen efecto inicial de dispersión de pigmento.

Los ejemplos del monómero (c') que contiene dicha(s) cadena(s) de glicol incluyen ésteres de dichas cadenas de glicol con ácidos (met)acrílicos, y (met)acrilamidas que contienen dicha(s) cadena(s) de glicol; y monómeros obtenidos haciendo reaccionar a dicha(s) cadena(s) de glicol o dicha(s) cadena(s) de glicol, que tienen un extremo o extremos aminados o carboxilados, con ésteres de (met)acrilato que contienen grupos reactivos, por ejemplo, un grupo isocianato, grupo glicidilo y grupo oxetanol, respectivamente, por ejemplo, metacrilato de isocianatoetil, metacrilato de glicidilo y metacrilato de oxetanol.

El contenido de las unidades monoméricas (c), cada una de las cuales contiene dicha(s) cadena(s) de glicol, en el dispersante puede ser preferiblemente del 5 al 30% en peso. Un contenido de las unidades monoméricas (c) inferior al 5% en peso no puede llevar fácilmente al dispersante a un estado emulsionado o estado dispersado después de someter a la mezcla de polimerización a precipitación con agua o precipitación con ácido, mientras que un contenido de las unidades monoméricas (c) superior al 30% en peso proporciona al dispersante resultante una hidrofilia excesivamente alta de modo que, cuando el dispersante se usa en una pintura, el recubrimiento resultante está provisto de impermeabilidad al agua reducida. Un contenido más preferido de las unidades monoméricas (c) puede ser del 10 al 20%.

Es esencial que el dispersante de la presente invención contenga cadenas de glicol tales como se han descrito anteriormente. Para proporcionarle una dispersabilidad de pigmentos mejorada, también contiene las unidades monoméricas de vinilo aromático y/o heterocíclico (a). Como monómero de vinilo aromático y/o heterocíclico (a') capaz de formar las unidades monoméricas de vinilo aromático y/o heterocíclico (a), puede usarse un monómero de vinilo conocido convencionalmente. Por ejemplo, es posible usar, como monómero de vinilo aromático, uno o más de estireno, viniltolueno, vinilxileno, viniletilbenceno, vinilnaftaleno,  $\alpha$ -metilestireno, vinildifenilo, vinilcumeno, vinilantraceno, clorometilestireno, hidroximetilestireno, ácido estirenosulfónico y sales de los mismos, dialquilaminometilestirenos, y similares; y/o como monómero de vinilo heterocíclico, uno o más de vinilpiridina, vinilimidazol, vinilcarbazol y similares. El contenido de las unidades monoméricas (a) en el dispersante es del 5 al 30% en peso. Un contenido de las unidades monoméricas (a) inferior al 5% en peso proporciona al dispersante resultante una mala dispersabilidad de pigmentos, mientras que un contenido de las unidades monoméricas (a) superior al 30% en peso proporciona al dispersante resultante una cohesión excesivamente fuerte y puede conducir a un problema de que, después de someter a la mezcla de polimerización a precipitación con agua y/o precipitación con ácido, el dispersante no pueda llevarse completamente a un estado emulsionado o dispersado.

El dispersante de acuerdo con la presente invención también contiene las unidades monoméricas (b) que tienen grupos ácidos. La neutralización de los grupos ácidos ioniza el dispersante, de modo que el dispersante pueda transformarse en una solución acuosa. No se impone ninguna limitación particular sobre los grupos ácidos. Por ejemplo, sin embargo, pueden mencionarse grupos carboxilo, grupos sulfónicos, grupos fosfóricos y similares, prefiriéndose los grupos carboxilo, ya que la precipitación con ácido del dispersante resultante de acuerdo con la presente invención puede realizarse fácilmente. Los ejemplos del monómero (b') que tiene el grupo carboxilo, siendo dicho monómero (b') capaz de formar las unidades monoméricas (b) que tienen los grupos carboxilo, incluyen ácido (met)acrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, y productos de semi-esterificación entre metacrilatos de hidroxialquilo y ácidos dibásicos, prefiriéndose particularmente el ácido (met)acrílico. El contenido de las unidades monoméricas (b) en el dispersante es del 10 al 30% en peso. El valor ácido del dispersante de acuerdo con la presente invención es de 30 a 300 mgKOH/g. Incluso a un valor ácido tan bajo como 30 mgKOH/g o similar, el

dispersante de acuerdo con la presente invención sigue disolviéndose en una solución acuosa de un álcali, debido a la introducción de cadenas de glicol hidrófilas como un elemento característico de la presente invención. A un valor ácido superior a 300 mgKOH/g, por otro lado, la hidrofilia derivada de los grupos carboxilos se vuelve excesivamente alta de modo que, cuando se usa una dispersión de pigmento dispersado con el dispersante resultante en una pintura, el recubrimiento resultante está provisto de impermeabilidad al agua reducida. Un valor ácido particularmente preferido puede ser de 70 a 150 mgKOH/g.

Los grupos carboxilo también pueden introducirse en el dispersante resultante copolimerizando un monómero, que no contiene ningún grupo ácido pero contiene grupos carboxilo protegidos mediante grupos fácilmente retirables, con los otros monómeros (a') (c') (d'), y posteriormente a la copolimerización, desprotegiendo los grupos carboxilo protegidos. Por ejemplo, es posible usar acrilato de metilo en lugar del monómero (b') que tiene el grupo ácido, siendo dicho monómero (b') capaz de formar las unidades monoméricas (b), y posteriormente a la copolimerización de los respectivos monómeros (a') a (d'), hidrolizar los grupos de éster metílico en unidades de acrilato de metilo con un álcali en grupos carboxilo. Como otro método, también es posible usar (met)acrilato de t-butilo en lugar de monómero (b'), y posteriormente a la copolimerización, descomponer grupos de éster t-butílico con ácido trifluoroacético en grupos carboxilo. Como un método adicional, también es posible usar (met)acrilato de bencilo en lugar del monómero (b'), y posteriormente a la copolimerización, hidrogenar el copolímero resultante para desbencilar los grupos de éster bencilico a grupos carboxilo.

El dispersante de acuerdo con la presente invención también contiene las unidades monoméricas de éster de (met)acrilato (c). Como monómero (c') capaz de formar las unidades monoméricas (c), puede usarse un éster de (met)acrilato conocido convencionalmente. Son ilustrativos ésteres de alcohol alifático inferior de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de hexadecilo y (met)acrilato de octadecilo; ésteres de alcohol alicíclico de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de metilciclohexilo y (met)acrilato de etilciclohexilo; y (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo y (met)acrilato de 5-butilaminoetilo.

De forma particularmente preferible, puede usarse un monómero de éster de (met)acrilato (c') que tiene un bajo peso molecular o un monómero de éster de (met)acrilato (c') que tiene un punto de ebullición de 250°C o superior. El monómero (c') que tiene un bajo peso molecular puede ser un éster de alcohol (C<sub>1-4</sub>) inferior de ácido (met)acrílico dado que, si dicho monómero de bajo peso molecular (c') sigue en una mezcla de polimerización después de la polimerización, éste puede retirarse fácilmente mediante precipitación con agua o precipitación con ácido. Además, dicho monómero de bajo peso molecular (c') tiene alta reactividad y, por lo tanto, apenas permanece sin reaccionar como monómero residual (VOC) en la mezcla de polimerización después de la polimerización. Como el monómero (c') que tiene un punto de ebullición de 250°C o superior, un monómero de éster entre un alcohol superior, tal como un alcohol alquílico C<sub>12-22</sub>, alcohol alquénico o alcohol cicloalquílico, y ácido (met)acrílico se prefiere dado que, incluso si el monómero de éster permanece como un monómero sin reaccionar en una mezcla de polimerización después de la polimerización, no se convierte en VOC de 250°C o inferior. Dicho monómero de alto punto de ebullición (c') contiene muchos átomos de carbono de modo que, cuando se incorpora en un dispersante, también sirve para proporcionar al dispersante una mejor dispersabilidad de pigmentos.

Además del monómero de éster de (met)acrilato que tiene el grupo alifático C<sub>1-4</sub> o el grupo alicíclico C<sub>12-22</sub>, uno o más ésteres de (met)acrilato que tienen un grupo hidroxilo o amino como grupo polar, por ejemplo, ésteres de (met)acrilato que contienen hidroxialquilo y ésteres de (met)acrilato que contienen (mono- o di-alquil)aminoalquilo tales como se han descrito anteriormente también pueden copolimerizarse en una proporción de hasta el 20% en peso de todos los monómeros en la presente invención.

El dispersante de acuerdo con la presente invención, que está compuesto por las unidades monoméricas descritas anteriormente (a) a (d), puede obtenerse mediante polimerización en solución. Es particularmente importante seleccionar un disolvente soluble en agua como disolvente para usar en la polimerización en solución, dado que se requiere que el disolvente a usar en la polimerización en solución sea soluble en agua cuando la mezcla de polimerización resultante se somete a precipitación con agua y/o precipitación con ácido. Se considera que el disolvente tiene tendencia a permanecer en el dispersante si el disolvente contiene un grupo hidrocarburo que tiene un gran número de carbonos. Por lo tanto, se prefiere un disolvente soluble en agua que tiene 5 o menos átomos de carbono, prefiriéndose más un disolvente soluble en agua que tiene de 3 a menos átomos de carbono. Los ejemplos adecuados del disolvente orgánico soluble en agua incluyen metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, EG, PG, EG-éter monometílico, PG-éter monometílico, acetona y tetrahidrofurano. Estos disolventes orgánicos solubles en agua pueden usarse de forma aislada o en combinación. Se prefieren particularmente metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, EG, PG y PG-éter monometílico. Estos pueden usarse de forma aislada o en combinación, o en combinación con agua.

Los ejemplos útiles del iniciador de la polimerización para su uso en la presente invención incluyen iniciadores azo tales como

2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo),

2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo),

2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano),

4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxi-etil]propionamida}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]-propionamida}; y peróxidos inorgánicos tales como persulfato de amonio, persulfato sódico, persulfato potásico y peróxido de hidrógeno.

En el caso de un iniciador azo, su dímero y sus subproductos se forman generalmente durante su uso. El dímero se forma como resultado del acoplamiento de sus grupos residuales radicales como reacción secundaria, y los subproductos se forman a través de deshidrogenación o hidrogenación. Cuando se usa un iniciador que tiene un bajo peso molecular, sus subproductos pueden convertirse en VOC. En el caso de un peróxido orgánico, sus grupos residuales radicales son generalmente de bajo peso molecular de modo que, cuando se desactiva, puede convertirse en VOC. En la presente invención, por otro lado, es adecuado un iniciador azo, un producto de acoplamiento de productos de descomposición radicalaria el cual tiene un punto de ebullición de 250°C o superior. Cuando se usa un iniciador azo de bajo peso molecular tal como azobisisobutironitrilo, por ejemplo, el dímero resultante es succinitrilo, que se convierte en VOC ya que su punto de ebullición es bajo. Además, se ha evaluado que los subproductos de dicho iniciador azo de bajo peso molecular son compuestos cuyos puntos de ebullición son 250°C o inferiores, y por lo tanto, puede convertirse en VOC. Por ejemplo, en el caso de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) como iniciador útil en la presente invención, sin embargo, se ha confirmado mediante GC-MS que los productos de acoplamiento de sus productos de descomposición radicalaria son compuestos cada uno de los cuales tiene un gran peso molecular y un punto de ebullición de 250°C o superior. Además, los peróxidos inorgánicos también son adecuados para la presente invención, dado que no se convierten en VOC ni siquiera después de su descomposición. Dicho iniciador puede usarse en una proporción del 0,1 al 5% en peso, preferiblemente del 0,5 al 3,5% en peso en base a todos los monómeros.

La polimerización de los respectivos monómeros en la presente invención puede realizarse mediante un proceso conocido *per se* en la técnica. Por ejemplo, la temperatura de polimerización puede variar entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 30 y 120°C, más preferiblemente entre 60 y 100°C. La relación de los monómeros con respecto al disolvente es óptima, y la concentración de los monómeros puede ser preferiblemente del 20 al 70% en peso, más preferiblemente del 40 al 60% en peso. Los monómeros pueden cargarse en su totalidad en el disolvente y a continuación pueden polimerizarse; al principio solamente pueden añadirse partes de los monómeros, y la polimerización puede realizarse a continuación mientras se añaden los restantes monómeros gota a gota; o la polimerización puede realizarse mientras se añaden todos los monómeros gota a gota. En la polimerización en solución, también puede usarse un proceso de polimerización radicalaria "viva"/controlada conocido convencionalmente. El polímero también puede obtenerse, por ejemplo, usando un proceso que utiliza un nitróxido tal como óxido de tetrametilpiperidino, un proceso de polimerización radicalaria de transferencia atómica que utiliza un complejo metálico entre un metal tal como cobre y un compuesto que contiene uno o más átomos de nitrógeno, un proceso de polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible que utiliza un éster de ditiocarboxilato o similar, un proceso que utiliza un compuesto de cobalto, telurio, bismuto o fósforo, o un proceso similar.

El peso molecular del dispersante de acuerdo con la presente invención es de 5.000 a 30.000 en términos de peso molecular promedio en número como un valor equivalente a poliestireno. Un peso molecular inferior a 5.000 conduce a una insuficiente estabilidad en dispersión para pigmentos, mientras que un peso molecular superior a 30.000 es tan elevado que se observa una tendencia de adsorción de partículas de pigmentos plurales para causar su agregación y el dispersante apenas puede formarse en micropartículas en la precipitación con agua y/o precipitación con ácido de la mezcla de polimerización en el proceso de producción de acuerdo con la presente invención. El peso molecular promedio en número puede ser preferiblemente de 7.000 a 15.000, más preferiblemente de 8.000 a 12.000.

Posteriormente a la finalización de la polimerización descrita anteriormente de los monómeros, la mezcla de polimerización puede calentarse, como tal, para eliminar por destilación el disolvente de polimerización de modo que los monómeros que aún quedan en la mezcla de polimerización puedan retirarse en cierta medida. Este procedimiento se prefiere dado que la eliminación por destilación mencionada anteriormente hace posible eliminar los monómeros y subproductos de bajo punto de ebullición sin reaccionar y también elevar el contenido de sólidos de la mezcla de polimerización. Especialmente cuando se hace que el polímero precipite con agua y/o precipite con ácido, sin embargo, se prefiere que la mezcla de polimerización tenga fluidez. Por consiguiente, el contenido de sólidos puede ser preferiblemente del 60% en peso o inferior. Un contenido de sólidos superior al 60% en peso puede proporcionar a la mezcla polimérica una mayor viscosidad y, por lo tanto, implica un potencial problema en que una vez que ha precipitado el polímero, la mezcla polimérica no puede difundirse y el polímero no puede formarse fácilmente en micropartículas.

Como alternativa, una solución de un álcali puede añadirse a la mezcla de polimerización posteriormente a la polimerización, de modo que el polímero se disuelve en agua para proporcionar una solución acuosa del polímero. En este procedimiento, sin embargo, se supone que el álcali no se convierte en VOC. Los ejemplos del álcali para su uso en la presente invención, por lo tanto, incluyen hidróxidos tales como hidróxido de litio, hidróxido sódico e hidróxido potásico; amoníaco; y aminas orgánicas, teniendo cada una un punto de ebullición de 250°C o superior, por ejemplo, dietanolamina, trietanolamina, dipropanolamina y tripropanolamina.

Los detalles y el proceso de producción del dispersante de acuerdo con la presente invención se han descrito anteriormente. A continuación se realizará una descripción sobre etapas de producción para obtener el dispersante en una forma sustancialmente libre del disolvente (VOC).

En primer lugar, la mezcla de polimerización que contiene el polímero formado mediante la polimerización descrita anteriormente se somete a precipitación con agua. Descrita específicamente, la mezcla de polimerización se añade en agitación a agua a al menos 1,5 veces la mezcla de polimerización usando un agitador conocido convencionalmente, por ejemplo, un recipiente de disolución de modo que se hace que el polímero precipite con agua. Como alternativa, al menos 1,5 veces de agua en comparación con la mezcla de polimerización se vierte en la mezcla de polimerización con agitación de modo que se hace que el polímero precipite con agua. En este momento, el polímero se forma en micropartículas bajo la influencia de las cadenas de glicol. Si el polímero se forma en partículas relativamente grandes tales como partículas en masa o pulverulentas, el VOC está confinado en el interior de las partículas. Sin embargo, el VOC, especialmente el disolvente puede eliminarse fácilmente de las micropartículas de polímero de acuerdo con la presente invención. Si se usa agua en una cantidad de menos de 1,5 veces la de la mezcla polimérica, el disolvente sale en una proporción relativamente grande de modo que no se permite que el polímero precipite completamente. Por lo tanto, el agua se usa preferiblemente en una cantidad de 1,5 veces o más, prefiriéndose más 2 veces o más.

Para impedir que la temperatura del sistema se eleve debido a la energía de la agitación y el calor de mezclado entre el disolvente y agua en la precipitación con agua descrita anteriormente, se prefiere mantener el sistema a bajas temperaturas añadiendo un medio de enfriamiento o hielo. Estas bajas temperaturas pueden ser de -15 a 50°C, más preferiblemente de 0 a 30°C.

Posteriormente a la precipitación con agua, el polímero microparticulado se recoge mediante un embudo Buchner, prensa de filtro, filtración a presión o similares, seguida de lavado con agua para obtener una pasta acuosa del polímero. La pasta acuosa se añade a continuación a agua, y la mezcla resultante se neutraliza con el álcali descrito anteriormente para obtener una solución acuosa del polímero.

A continuación se realiza la precipitación con ácido de la solución acuosa del polímero. Después de la polimerización en solución, se añade un ácido, para la precipitación del polímero, a una solución acuosa obtenida mediante la neutralización con el álcali o a una solución acuosa obtenida haciendo precipitar al polímero, sometiendo a la mezcla resultante a filtración para retirar VOC y el disolvente disuelto en agua, y neutralizando la pasta del polímero obtenida de este modo con una solución acuosa de un álcali. En la solución acuosa, los grupos carboxilo del polímero se han neutralizado con el álcali y, por lo tanto, el polímero se ionizó y se disolvió en agua. Mediante la adición del ácido, la sal de carboxilato vuelve a convertirse en el ácido carboxílico para dar como resultado la precipitación del polímero. Bajo un efecto de emulsión de las cadenas de glicol hidrófilas, el polímero se forma en micropartículas sin la incorporación de VOC de modo que el VOC pueda eliminarse. El ácido preferido para su uso en la precipitación con ácido es uno que no se convierte en VOC. Los ejemplos particularmente preferidos en la presente invención incluyen ácidos inorgánicos o similares tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y ácido carbónico.

El contenido de sólidos del polímero en el momento de la precipitación con ácido anterior puede ser preferiblemente relativamente bajo, dado que después de la precipitación del polímero, un contenido de sólidos excesivamente alto puede dar como resultado el espesamiento del sistema que hace a la agitación difícil. Se prefiere, por lo tanto, diluir la solución acuosa del polímero con agua. El contenido de sólidos del polímero puede ser preferiblemente del 20% en peso o inferior, más preferiblemente el 15% en peso o inferior.

Mediante dicha precipitación con agua o precipitación con ácido como se ha descrito anteriormente, el VOC en el polímero puede reducirse. También es posible realizar precipitación con agua y precipitación con ácido en combinación o repetir la precipitación con agua o la precipitación con ácido una pluralidad de veces. Repitiendo adicionalmente las etapas de precipitación con ácido, es decir, recogiendo el polímero resultante de la precipitación con ácido mencionada anteriormente a través de filtración para obtener una pasta del polímero y formar el polímero de nuevo en una solución acuosa con agua y un álcali, el polímero puede obtenerse con una cantidad aún más pequeña de VOC mientras se asegura su fiabilidad.

Otra característica fundamental del proceso de producción de acuerdo con la presente invención es que el VOC puede retirarse adicionalmente de las micropartículas del polímero, que se han obtenido mediante dicha precipitación con agua y/o precipitación con ácido como se ha descrito anteriormente, calentando las micropartículas del polímero.

El calentamiento descrito anteriormente puede realizarse calentando el sistema, como tal, después de la precipitación del polímero o lavando el polímero con agua tibia después de la recogida del polímero mediante filtración, o ambos. En el polímero (dispersante) de acuerdo con la presente invención, las cadenas de glicol se unen mediante injerto en la estructura principal como se ha descrito anteriormente. Cuando se calientan, se hace que las cadenas de injerto precipiten a un punto de enturbiamiento, haciendo posible, de este modo, retirar el agua retenida por los enlaces más glicol, el VOC existente en las superficies del dispersante, y similares. Esta temperatura de calentamiento no puede especificarse de forma generalizada dado que el punto de enturbiamiento difiere dependiendo del tipo y la proporción de las cadenas de glicol contenidas en el polímero. Sin embargo, la temperatura de calentamiento puede ser, preferiblemente, de 30 a 70°C, de forma particularmente preferible de 35 a 50°C. Una temperatura de calentamiento excesivamente alta implica un potencial problema en que las micropartículas del polímero pueden experimentar una cohesión intensiva en partículas en masa. El calentamiento al punto de enturbiamiento o superior tiene la ventaja de que las micropartículas del polímero se cohesionan entre sí en partículas más grandes para facilitar su filtración. Posteriormente al calentamiento, el polímero obtenido de este modo se recoge mediante filtración y a continuación se lava con agua para retirar adicionalmente el VOC que sigue existiendo en sus superficies. Como esta agua de lavado, agua tibia del punto de enturbiamiento o superior puede usarse como se ha descrito anteriormente. Mediante el procedimiento descrito anteriormente, el polímero (dispersante) puede obtenerse con el contenido de VOC en su interior estando controlado al 0,2% en peso o inferior.

A continuación se realizará una descripción sobre una solución acuosa del dispersante, que también pertenece a la presente invención y se obtiene disolviendo en agua el dispersante de la presente invención cuyo contenido de VOC es del 0,2% en peso o inferior. Se añade agua a la pasta del dispersante (polímero) descrita anteriormente, y los grupos ácidos del dispersante se neutralizan con el álcali descrito anteriormente para ionizar el dispersante, de modo que el dispersante se disuelve en agua. La solución acuosa de la pasta puede neutralizarse, como tal, con agitación para disolver el dispersante, la agitación puede realizarse con calentamiento, o posteriormente a la confirmación de la disolución del dispersante, la solución resultante puede calentarse adicionalmente para asegurar que no queda material insoluble. El contenido de sólidos de la solución acuosa del dispersante en este momento puede ser del 50% en peso o inferior, preferiblemente el 30% en peso o inferior. Si el alto contenido de sólidos de la solución acuosa del dispersante es excesivamente alto, la solución acuosa del dispersante puede tener una viscosidad excesivamente alta y además la disolución del dispersante puede requerir una cantidad de tiempo sustancial. Después de la disolución del dispersante, el peróxido inorgánico descrito anteriormente puede añadirse adicionalmente para polimerizar y retirar cualesquiera monómeros que aún queden en cantidades traza en el dispersante, de modo que el VOC pueda reducirse adicionalmente.

El pH de la solución acuosa del dispersante posteriormente a su disolución puede ser generalmente de 7 a 10, preferiblemente de 8 a 9,5. Después de la disolución, el pH puede ajustarse a este intervalo. Una solución acuosa del dispersante, estando dicha solución acuosa sustancialmente libre de VOC, puede obtenerse de la manera descrita anteriormente. La cantidad de VOC contenido en la solución acuosa se mide usando GC o GC-MS. Como su método de medición, puede mencionarse por ejemplo el método descrito en la ISO17895. La cantidad de VOC contenido en la solución acuosa de dispersante de acuerdo con la presente invención puede ser preferiblemente el 0,05% en peso o inferior, más preferiblemente el 0,025% en peso o inferior, aunque ésta depende del contenido de sólidos del dispersante.

A continuación se realizará una descripción sobre una dispersión de pigmento de acuerdo con la presente invención, que está sustancialmente libre de VOC y se obtiene usando el dispersante de acuerdo con la presente invención. La dispersión de pigmento de acuerdo con la presente invención puede obtenerse usando la solución acuosa del dispersante de acuerdo con la presente invención, agua y un pigmento, específicamente un pigmento inorgánico o pigmento orgánico, y uno o más aditivos según sea necesario, mezclándolos para dispersar el pigmento inorgánico o pigmento orgánico, y en caso necesario, clasificando la dispersión resultante. Es particularmente importante usar, como dichos pigmento y aditivos, aquellos sustancialmente libres de VOC. Con respecto a un pigmento orgánico, un disolvente que es una potencial fuente de VOC se usa en su proceso de producción. Es necesario, por lo tanto, reducir el VOC eliminándolo por lavado o secándolo.

Como el pigmento para su uso en la presente invención, pueden usarse todos los pigmentos conocidos convencionalmente. Los pigmentos orgánicos ilustrativos incluyen pigmentos de ftalocianina, pigmentos de azo, pigmentos de azometina-azo, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, pigmentos de perinona/perileno, pigmentos de índigo-tioíndigo, pigmentos de dioxazina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona y pigmentos de negro de humo, mientras que los pigmentos inorgánicos ilustrativos incluyen pigmentos extensores, pigmentos de óxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de espinela y pigmentos de óxido complejo. Dicho pigmento puede someterse a un procesamiento de dispersado por adelantado según sea necesario usando un pigmento conocido convencionalmente derivado de una estructura similar al pigmento. Se desea usar un pigmento seleccionándolo dependiendo de su tipo, tamaño de partículas y pre-procesamiento en vista del propósito de aplicación de la dispersión de pigmento. Excepto cuando se necesita poder de ocultación, se desea un pigmento particulado fino orgánico. Especialmente cuando se desea transparencia, se desea eliminar partículas de pigmento de 0,5  $\mu\text{m}$  y más de tamaño de partículas de modo que el tamaño de partículas promedio está controlado en 0,15  $\mu\text{m}$  o menos.

El pigmento, dispersante y agua y, en caso necesario, uno o más aditivos se combinan, y posteriormente al mezclado y dispersión provisionales según sea necesario, se dispersan a continuación en un dispersador para formar una dispersión de pigmento. No se impone ninguna limitación particular al dispersador que puede usarse en la presente invención. Es posible usar, por ejemplo, un amasador, un molino, un molino de bolas, un molino de arena o un molino horizontal que contiene medio que utiliza perlas de vidrio, perlas de zirconia o similares, o un molino coloidal. En la puesta en práctica de la presente invención, la concentración del pigmento en la dispersión de pigmento puede ser preferiblemente del 0,5 al 70% en peso, más preferiblemente del 10 al 65% en peso, aunque varía dependiendo del tipo de pigmento, y el contenido del dispersante en la dispersión de pigmento puede ser idealmente de 5 a 500 partes en peso por 100 partes en peso del pigmento.

En la dispersión de pigmento de acuerdo con la presente invención, pueden incorporarse uno o más diversos aditivos además del pigmento, agua y el dispersante. Los ejemplos utilizables incluyen mejoradores de la durabilidad tales como absorbedores de luz ultravioleta y antioxidantes; agentes anti-sedimentación; agentes de partición o mejoradores de propiedades de partición; fragancias, agentes antimicrobianos y agentes anti-moho; plastificantes, agentes anti-secado, agentes desespumantes, espesantes, y similares. Además, auxiliares de dispersión, agentes de tratamiento de pigmentos, tintes y similares también pueden añadirse. En general, estos aditivos se usan en cantidades muy pequeñas. Se desea, sin embargo, usarlos después de determinar su contenido de VOC, por ejemplo, mediante GC o similares.

La dispersión de pigmento obtenida de este modo puede usarse como tal. Desde el punto de vista de proporcionar a la dispersión de pigmento una mayor fiabilidad, sin embargo, se prefiere retirar, mediante una centrifuga, ultracentrifuga o filtro, partículas gruesas que apenas pueden existir. La dispersión de pigmento obtenida como se ha descrito anteriormente se mide en busca de VOC mediante el método descrito anteriormente. El contenido de VOC contenido en la dispersión de pigmento de acuerdo con la presente invención es del 0,01% en peso o inferior.

Usando el dispersante de la presente invención como se ha descrito anteriormente, puede obtenerse la dispersión de pigmento. Esta dispersión de pigmento puede usarse en productos colorantes conocidos convencionalmente tales como pinturas de base acuosa, tintas de impresión, agentes de impresión en textiles, colorantes de tinte dopado para fibras, composiciones de recubrimiento, y tintas para papelería. Específicamente, la dispersión de pigmento puede usarse como productos colorantes tales como pinturas de base acuosa, tintas de huecograbado de base acuosa, tintas de inyección de tinta de base acuosa, tintas de base acuosa para papelería, composiciones de recubrimiento de base acuosa, colores de base acuosa para filtros de color, y tóners húmedos de base acuosa.

## Ejemplos

La presente invención se describirá en lo sucesivo en este documento con más detalle en base a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, aunque la presente invención no estará en absoluto limitada por estos Ejemplos. Debe observarse que todas las denominaciones de "parte", "partes" y "%" como se usan en este documento están en base en peso.

### Ejemplo 1 (Síntesis del Dispersante-1)

Un matraz separable de un litro se equipó con un condensador en espiral, un dispositivo de goteo, un agitador y un termómetro. Un alcohol mixto 95:5 de etanol y metanol (100 partes) se cargó en el matraz, y a continuación se calentó a 75°C. En un recipiente separado, estireno (20 partes), metacrilato de metilo (20 partes), metacrilato de etilo (20 partes), ácido metacrílico (20 partes), metacrilato de éter monometílico de PEG (peso molecular promedio en número: 550, 20 partes), y como iniciador, 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) (3 partes) se mezclaron en una solución monomérica mixta homogénea. Una mitad de la solución monomérica mixta se añadió al matraz, y la solución monomérica mixta restante se añadió a continuación gota a gota durante 2 horas. A la misma temperatura, los monómeros se polimerizaron durante 4 horas. La mezcla de polimerización se calentó a continuación a 82°C para retirar el alcohol mixto (15 partes) de modo que se obtuvo una solución polimérica (dispersante). Con respecto al polímero, su peso molecular promedio en número se midió mediante GPC. Se determinó que el peso molecular promedio en número era de 8.300 como valor equivalente de poliestireno. Además, la solución polimérica se midió para determinar su contenido de sólidos. Como resultado, se determinó que el contenido de sólidos era del 54,5%.

En un vaso de precipitados de dos litros, agua desionizada (900 partes) y hielo (100 partes) se colocaron a continuación y se mezclaron para preparar agua a 15°C o inferior. Mientras se agitaba el agua a 800 rpm con un agitador disper, la solución polimérica preparada anteriormente se añadió gradualmente. El agua viró a continuación a una emulsión blanca. El vaso de precipitados se sumergió a continuación en un baño de agua controlado a 45°C para realizar el tratamiento con calor. Como resultado, las partículas de polímero se cohesionaron, y por lo tanto, las partículas de polímero y el agua se separaron entre sí. El punto de enturbiamiento del polímero (dispersante) era de 45 a 47°C. La mezcla de polímero-agua se cargó en un sistema de filtro equipado con un filtro y se filtró para recoger partículas de polímero. Las partículas de polímero se lavaron con agua desionizada a 45°C (2 litros) para obtener una pasta polimérica. El contenido de sólidos de la pasta polimérica en ese momento era del 62%.

La pasta polimérica (100 partes) y agua (202,8 partes) se añadieron a un matraz diferente de 500 ml equipado con un termómetro, un condensador en espiral y un agitador, y a continuación se agitaron. A continuación se añadió amoníaco acuoso al 28% (7,2 partes) en cuatro partes para formar el polímero en una solución acuosa. La solución acuosa resultante se calentó a continuación a 70°C, a la cual se añadió persulfato potásico (0,3 partes), seguido de calentamiento durante 3 horas. Después de dejar que la mezcla se enfriara, se obtuvo una solución acuosa del Dispersante de la invención-1. Se midió su contenido de sólidos. Como resultado, se determinó que el contenido de sólidos era del 20,3%.

Usando un sistema de GC-MS y el método del espacio de cabeza, se midió el VOC contenido en la solución acuosa del Dispersante de la Invención-1 según la ISO17895 (método de medición de VOC). Se determinó el siguiente contenido: 120 ppm de etanol, 55 ppm de metacrilato de metilo, 53 ppm de metacrilato de etilo y 35 ppm de estireno; en total, 236 ppm, es decir, el 0,0263%. Esto significa que el 0,13% de VOC estaba contenido en el dispersante.

#### Ejemplo 2 (Síntesis del Dispersante-2)

En un equipo similar al del Ejemplo 1, la polimerización se realizó de manera similar a la del Ejemplo 1 usando estireno (20 partes), metacrilato de metilo (20 partes), metacrilato de etilo (20 partes), metacrilato de dodecilo (10 partes), ácido metacrílico (15 partes), metacrilato de éter monometílico de PEG (peso molecular promedio en número: 400, 15 partes) y 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (3 partes). Sin eliminar por destilación el disolvente, a diferencia del Ejemplo 1, se obtuvo una solución polimérica en forma de una mezcla de polimerización en solución. Amoníaco acuoso al 28% (11,6 partes) y agua (38,4 partes) se añadieron a continuación a la mezcla de polimerización en solución para formar el polímero en una solución acuosa. Se descubrió que el peso molecular promedio en número del polímero era de 9.200 mediante GPC. Además, se determinó que el contenido de sólidos de la solución acuosa del polímero era del 41,2%. En un vaso de precipitados de dos litros, se colocó agua (500 partes), seguida de la adición de la solución polimérica obtenida anteriormente (100 partes) para diluir la solución polimérica. Después de que se confirmó que la temperatura de la solución resultante era de 25°C, se añadió ácido clorhídrico al 10% (30 partes) gradualmente para hacer que precipitara el polímero. Como resultado, se obtuvo una emulsión polimérica blanca lechosa. La emulsión se filtró a continuación a través de un sistema de filtro equipado con un filtro para recoger una pasta polimérica. La pasta polimérica se lavó con agua desionizada (1.000 partes). El contenido de sólidos de la pasta polimérica en ese momento era el 35%.

En un matraz separable de un litro, la pasta polimérica (100 partes) y agua (400 partes) se añadieron y a continuación se agitaron. De manera similar a la del Ejemplo 1, se añadió amoníaco acuoso para formar el polímero en una solución acuosa. A continuación se añadió ácido clorhídrico al 10% para hacer que precipitara el polímero. Cuando la solución acuosa con el polímero precipitado en su interior se calentaba a 38°C, las partículas de polímero se cohesionaban y, por lo tanto, las partículas de polímero y agua se separaron entre sí. El punto de enturbiamiento del polímero (dispersante) era de 38 a 42°C. La mezcla de polímero-agua se filtró a través de un sistema de filtro para recoger partículas de polímero. Las partículas de polímero se lavaron con agua tibia a 38°C (1.000 partes) para obtener una pasta polimérica. El contenido de sólidos de la pasta era del 60%. Mientras se agitaba la pasta polimérica (50 partes) y agua (72 partes), se añadió amoníaco acuoso al 28% (3,5 partes) para formar el polímero en una solución acuosa de modo que se obtuvo una solución acuosa del Dispersante de la Invención-2. El contenido de sólidos de la solución era del 23,2%. El contenido de VOC también se midió mediante el método de análisis descrito anteriormente. Como resultado, se descubrió que el contenido de VOC en la solución acuosa del polímero era de 210 ppm. Esto significa que el 0,09% de VOC estaba contenido en el polímero (dispersante).

#### Ejemplo 3 (Síntesis del Dispersante-3)

En un vaso de precipitados de dos litros, se mezclaron agua desionizada (900 partes) y hielo (100 partes) se mezclaron para preparar agua a 15°C o menos. Mientras se agitaba el agua a 800 rpm con un agitador disper, la solución polimérica (200 partes) obtenida en forma de una mezcla de polimerización en solución en el Ejemplo 2 se añadió gradualmente. El agua viró a continuación a una emulsión blanca para obtener una emulsión polimérica blanca lechosa. La emulsión polimérica se filtró a través de un sistema de filtro equipado con un filtro para recoger el polímero, y el polímero se lavó con agua desionizada (1.000 partes). El contenido de sólidos de la pasta polimérica resultante era del 45%. En un matraz separable de un litro, la pasta (100 partes) y agua (400 partes) se añadieron y a continuación se agitaron. De manera similar a la del Ejemplo 2, se añadió amoníaco acuoso para formar el polímero en una solución acuosa. A continuación se añadió ácido clorhídrico al 10% a la solución acuosa para hacer que precipite el polímero. Cuando la solución acuosa con el polímero precipitado en su interior se calentó a 38°C, las partículas de polímero cohesionaban, y por lo tanto, las partículas de polímero y agua se separaron entre sí. El punto de enturbiamiento del polímero (dispersante) era de 38 a 42°C. La mezcla de polímero-agua se filtró a través de un sistema de filtro para recoger partículas de polímero. Las partículas de polímero se lavaron con agua tibia a 38°C (1.000 partes) para obtener una pasta polimérica. El contenido de sólidos de la pasta era del 58,6%. En un matraz diferente de 500 ml equipado con un termómetro, un condensador en espiral y un agitador, la pasta polimérica (100 partes) y agua (137,4 partes) se añadieron y se agitaron. A continuación, se añadió amoníaco acuoso al 28% (6,8 partes) en cuatro partes para formar el polímero en una solución acuosa. La solución acuosa se calentó a 70°C, temperatura a la cual se añadió persulfato potásico (0,3 partes), seguido de calentamiento durante 3 horas. Después de dejar que la mezcla se enfriara, se obtuvo una solución acuosa del Dispersante de la Invención-

3. El contenido de sólidos de la solución se midió. Como resultado, se descubrió que el contenido de sólidos era del 24,2%. El contenido de VOC también se midió mediante el método de análisis descrito anteriormente. Se descubrió que el contenido de VOC en la solución era 110 ppm. Esto significa que el 0,0455% de VOC estaba contenido en el polímero (dispersante).

5

#### Ejemplo 4 (Síntesis del Dispersante-4)

Un polímero que tiene un peso molecular promedio en número de 11.000 se obtuvo realizando polimerización de manera similar a la del Ejemplo 2 excepto que el metacrilato de éter monometílico de PEG (peso molecular promedio en número: 400) se cambió por metacrilato de PEG (peso molecular promedio en número: 400). De manera similar a la del Ejemplo 3, el polímero se sometió a precipitación con agua, se formó en una solución acuosa con amoníaco acuoso, se le hizo precipitar con ácido clorhídrico al 10%, y a continuación se disolvió de nuevo con amoníaco acuoso para obtener una solución acuosa del Dispersante de la Invención-4. El calentamiento después de la precipitación se realizó a 44°C. El punto de enturbiamiento del polímero (dispersante) era de 44 a 47°C. Aunque las cadenas de glicol en el polímero tenían el mismo peso molecular que las cadenas de glicol en el polímero del Ejemplo 2, se considera que el punto de enturbiamiento derivado de la cadena de glicol del polímero (dispersante) se ha convertido en más elevado para el cambio de los grupos terminales de grupos metilo a grupos hidroxilo. El contenido de sólidos de la solución se midió. Como resultado, se descubrió que era del 23,9%. El contenido de VOC en la solución también se midió. Como resultado, se descubrió que el contenido de VOC era de 130 ppm. Esto significa que el 0,0544% de VOC estaba contenido en el polímero (dispersante).

10

15

20

#### Ejemplo 5 (Síntesis del Dispersante-5)

De manera similar a la del Ejemplo 1, estireno (10 partes), metacrilato de metilo (15 partes), metacrilato de etilo (15 partes), ácido metacrílico (20 partes), metacrilato de tridecilo (10 partes), metacrilato de éter monometílico de PEG (peso molecular promedio en número: 400, 20 partes), metacrilato de dimetilaminoetilo (10 partes), y como iniciador, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (3 partes) se polimerizaron para obtener una solución polimérica en forma de una mezcla de polimerización. El peso molecular promedio en número del polímero era de 7.500. De manera similar a la del Ejemplo 2, el polímero se formó en una solución acuosa con amoníaco acuoso, se le hizo precipitar con ácido clorhídrico al 10%, se formó de nuevo en una solución acuosa con amoníaco acuoso, se le hizo precipitar de nuevo con ácido clorhídrico al 10%, y finalmente se formó en una solución acuosa con amoníaco acuoso para obtener una solución acuosa que tiene un contenido de sólidos del 23,2% como una solución acuosa del Dispersante de la Invención-5. El punto de enturbiamiento del polímero (dispersante) era de 38 a 42°C. El contenido de VOC en el polímero (dispersante) se midió. Se descubrió que era de 235 ppm. Esto significa que el 0,1013% de VOC estaba contenido en el polímero (dispersante).

25

30

35

#### Ejemplo Comparativo 1

Una solución acuosa del Dispersante Comparativo-1 se obtuvo de manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por la omisión de la etapa de calentamiento a 45°C. Su contenido de sólidos era del 20,0%. Se midió el VOC contenido en la solución acuosa. Se determinaron los siguientes contenidos: 1.932 ppm de etanol, 230 ppm de metacrilato de metilo, 132 ppm de metacrilato de etilo, y 222 ppm de estireno; en total, 2.516 ppm. Esto significa que el 1,2% de VOC estaba contenido en el Dispersante Comparativo-1. Esto indica que, debido a la omisión del calentamiento, abundante VOC estaba contenido en el agua en el que las partículas de polímero estaban contenidas y, como resultado, más VOC estaba contenido en la solución acuosa del dispersante (polímero). En la presente invención, se considera que el calentamiento después de la precipitación de un polímero en forma de partículas, por lo tanto, causa la separación de un disolvente junto con agua de las partículas de polímero, de modo que el VOC no está contenido en el polímero y, por consiguiente, puede obtenerse un dispersante sustancialmente libre de VOC.

40

45

#### Ejemplo Comparativo 2

Una solución acuosa del Dispersante Comparativo-2 se obtuvo de manera similar a la del Ejemplo 2 excepto que se usó metacrilato de 2-etilhexilo en lugar de metacrilato de dodecilo y se usó azobisisobutironitrilo como iniciador en lugar de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo). El punto de enturbiamiento y el peso molecular promedio en número del dispersante (polímero) eran de 38 a 42°C y de 9.700, respectivamente. El contenido de sólidos de la solución acuosa era del 24,1%. El VOC contenido en la solución acuosa del polímero se midió. Se determinaron los siguientes contenidos: 100 ppm de etanol, 35 ppm de metacrilato de metilo, 42 ppm de metacrilato de etilo, 40 ppm de estireno, y además, como compuestos orgánicos volátiles que tienen puntos de ebullición de 250°C e inferiores, 740 ppm de metacrilato de 2-etilhexilo y 1.800 ppm de tetrametilsuccidinitrilo que era un producto de acoplamiento de productos de descomposición de azobisisobutironitrilo; en total, 3.100 ppm. Esto significa que el 1,3% de VOC estaba contenido en el Dispersante Comparativo-2. Se considera que el metacrilato de 2-etilhexilo permanece como VOC en el polímero como el resultado descrito anteriormente, dado que tiene un peso molecular relativamente alto y tiene una fuerte hidrofobia de modo que, incluso cuando se hace precipitar en agua, apenas se separa del polímero para impedir su eliminación. Además, también se detectó tetrametilsuccidinitrilo como producto de la reacción secundaria del iniciador a una alta concentración, y también se convirtió en un VOC.

55

60

65

## Ejemplo Comparativo 3

5 La polimerización en solución se realizó de manera similar a la del Ejemplo 2 excepto que el metacrilato de éter monometílico de PEG (peso molecular promedio en número: 400) se sustituyó por uno que tenía un peso molecular promedio en número de 2.000 y la temperatura de calentamiento se elevó de 38°C a 53°C. La primera precipitación con agua del polímero dio como resultado una gran cantidad de grandes precipitados en masa, aunque las micropartículas también se formaron en cierta medida. Además, las partículas de polímero se llevaron a una forma unida por fusión después del calentamiento, de modo que fue necesaria la trituración. Posteriormente, se obtuvo una solución acuosa del Dispersante Comparativo-3 de manera similar. El punto de enturbiamiento y el peso molecular promedio en número del dispersante (polímero) eran de 53 a 57°C y 8.900, respectivamente. El contenido de sólidos de la solución acuosa era del 25,1%. Como resultado del contenido de VOC en la solución del polímero mediante el método de análisis descrito anteriormente, se descubrió que era de 320 ppm. Esto significa que el 0,127% de VOC estaba contenido en el Dispersante Comparativo-3. En este Ejemplo Comparativo, se considera que la precipitación con agua del polímero no ha conseguido formar el polímero fácilmente en micropartículas, dado que el polímero tenía un alto peso molecular y, por lo tanto, un número de moles pequeño. La introducción de cadenas de glicol en una mayor proporción en un polímero hace posible mejorar la formación del polímero en micropartículas. Esto proporciona, sin embargo, al polímero resultante una hidrofilia excesivamente alta. Cuando se usa una dispersión de pigmento con el polímero en su interior en una pintura o similar, se considera que el recubrimiento resultante tiene, por lo tanto, una impermeabilidad al agua inferior. Además, el calentamiento descrito anteriormente requiere elevar sustancialmente la temperatura hasta el punto de enturbiamiento dado que las cadenas de glicol son largas. Debido a la alta temperatura, el polímero tenía, de hecho, una alta tendencia a la cohesión y era difícil de manejar.

20 Los detalles de los dispersantes en los anteriores Ejemplos y Ejemplos Comparativos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Monómero	Monómero	Ejemplo					Ejemplo Comparativo					
		1	2	3	4	5	1	2	3			
Monómero	a	Estireno	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	b	Acido metacrílico	20	15	15	15	20	20	15	15	15	
		Metacrilato de metilo	20	20	20	20	15	20	20	20	20	
	c	Metacrilato de etilo	20	20	20	20	15	20	20	20	20	
		Metacrilato de dodecilo	-	10	10	10	-	-	-	-	10	
		Metacrilato de tridecilo	-	-	-	-	10	-	-	-	-	
		Metacrilato de dimetilaminoetilo	-	-	-	-	10	-	-	-	-	
	d	Metacrilato de 2-etilhexilo	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
		Metacrilato de éter monometílico de PEG	Cantidad usada	20	15	15	-	20	20	15	15	15
			Peso molecular	550	400	400	-	400	550	400	400	2.000
Metacrilato de PEG		Cantidad usada	-	-	-	15	-	-	-	-	-	
		Peso molecular	-	-	-	440	-	-	-	-	-	
Dispersante	Temperatura de tratamiento con calor (°C)	45	38	38	44	38	No tratado	38	38	53		
	Valor ácido	130	97,8	97,8	97,8	130	130	97,8	97,8	97,8		
	Peso molecular promedio en número	8.300	9.200	9.200	11.000	7.500	8.300	9.700	9.700	8.900		
Comentarios	Contenido de VOC en el dispersante (%)	0,13	0,09	0,05	0,05	0,10	1,2	1,3	1,3	0,13		
	Las cantidades de los monómeros están en partes y el peso molecular del monómero d es el peso molecular promedio en número de cadenas de éter monometílico de PEG o cadenas de PEG.											

Ejemplo 6 (Dispersión de pigmento-1)

En un frasco de vidrio de 250 ml, se añadieron el Dispersante de la Invención-3 (13,25 partes), aguas (22,5 partes), óxido de titanio (64 partes) como pigmento, y dietanolamina (DEA, 0,25 partes) y además, se añadieron perlas de vidrio (200 g). El contenido se agitó durante 2 horas en un acondicionador de pintura para obtener una dispersión de pigmento blanca. El contenido de VOC en la dispersión se analizó mediante GC-MS. Se detectaron picos de VOC traza, pero el VOC estaba por debajo del límite de detección, es decir, por debajo de 100 ppm. El contenido de VOC en las dispersiones de pigmento obtenidas usando los Dispersantes de la Invención-1, -2 y -4, respectivamente, de una manera similar a como se ha descrito anteriormente también estaba por debajo del límite de detección. De manera similar a como se ha descrito anteriormente, también se prepararon dispersiones de pigmento usando los Dispersantes Comparativos-1 y -2, respectivamente, y su contenido de VOC se midió. Se detectaron etanol, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y estireno. El contenido total de VOC era de 296 ppm en la dispersión de pigmento que utiliza el Dispersante Comparativo-1, y era de 323 ppm en la dispersión de pigmento que utiliza el Dispersante Comparativo-2. Como resultado, su contenido total de VOC estaba fuera del intervalo de contenido de VOC para la dispersión de pigmento de acuerdo con la presente invención. Además, también se obtuvo una dispersión de pigmento blanca comparativa usando el Dispersante Comparativo-3. El contenido de VOC en la dispersión estaba por debajo del límite de detección, es decir, por debajo de 100 ppm.

Ejemplos 7-11 (Dispersiones de pigmento-2 a -6)

De manera similar a la del Ejemplo 6, se obtuvieron dispersiones de pigmento de diversos colores usando el Dispersante de la Invención-3. Su contenido de VOC también se analizó. Los resultados se muestran también en la Tabla 2.

Tabla 2

Pigmento	Dispersión de pigmento				
	2	3	4	5	6
Contenido de pigmento	30%	60%	52%	40%	40%
Contenido de dispersante	6,4%	5,4%	5,2%	6,0%	5,0%
Contenido de DEA	0,25%				
Contenido de VOC en la dispersión de pigmento (ppm)	<100	<100	<100	<100	<100

Ejemplo 12

En un frasco de vidrio de 250 ml, se añadieron el Dispersante de la Invención-3 que contiene grupos amino en su molécula (32,3 partes), agua (42,45 partes), carbono ácido (25 partes) como pigmento, y trietanolamina (0,25 partes), y además, se añadieron perlas de vidrio (200 g). El contenido se agitó durante 2 horas en un acondicionador de pintura para obtener una dispersión de pigmento negra. El contenido de VOC en la dispersión se analizó mediante GC-MS. Se detectaron picos de VOC traza, pero el VOC estaba por debajo del límite de detección, es decir por debajo de 100 ppm. Era una dispersión con matices ligeramente azules de alta opacidad de la inyección.

Ejemplo de aplicación (Pinturas de base acuosa)

“WATERSOL S-126” (marca comercial, producto de DIC Corporation; 100 partes), “WATERSOL S-695” (marca comercial, producto de DIC Corporation; 5 partes), “WATERSOL S-6831M” (marca comercial, producto de DIC Corporation; 5 partes), todos los cuales eran materiales formadores de películas, y agua (100 partes) se combinaron y se agitaron. La dispersión de pigmento blanca (30 partes) obtenida en el Ejemplo 4 se añadió, seguida de agitación para obtener una pintura blanca. La pintura se aplicó a una placa de aluminio. Cuando se horneaba a 140°C durante 20 minutos, se obtuvo un bonito color blanco transparente. Se cree que esto es una indicación de buena compatibilidad entre los materiales formadores de películas y el dispersante. La placa pintada de este modo se sumergió a continuación durante 30 minutos en agua hirviendo. El recubrimiento no desarrolló blanqueamiento, formación de ampollas o separación. Además, el recubrimiento también tenía un buen desarrollo de color y brillo. Cuando la pintura se aplicó a una tira de papel recubierta negra y se secó, el área negra quedaba totalmente oculta por el recubrimiento, de modo que la pintura tenía un alto poder de ocultación.

Usando una dispersión de pigmento blanca dispersada con el Dispersante Comparativo-3 en lugar de la dispersión

de pigmento blanca, se formuló una pintura. Del mismo modo se formó un recubrimiento con la pintura. También se obtuvo una placa pintada con un bonito color blanco transparente. Cuando la placa pintada se sumergió durante 30 minutos en agua hirviendo, se observó la formación de ampollas en el recubrimiento. Se cree que esto es una indicación de mala impermeabilidad al agua del recubrimiento en sus partes correspondientes a las cadenas de glicol en el dispersante usado en la dispersión de pigmento blanco con el Dispersante Comparativo-3 contenido en su interior, dado que las cadenas de glicol eran largas, en otras palabras, las partes solubles en agua eran largas. De manera similar, se prepararon pinturas con las Dispersiones de Pigmento-2 a -6, y se obtuvieron placas pintadas, respectivamente. Todos los recubrimientos Todos los recubrimientos tenían una buena impermeabilidad al agua y también una buena propiedad de ocultación y, por lo tanto, las placas pintadas eran excelentes. Con dispersiones de pigmento blancas obtenidas de manera similar a la del Ejemplo 6 excepto por el uso de los Dispersantes de la Invención-1, -2 y 4, también se obtuvieron resultados similares

#### Ejemplo de Aplicación (Tinta para Papelería)

La dispersión de pigmento negra obtenida en el Ejemplo 12 se diluyó para dar una concentración de pigmento del 8,5% y una concentración de glicerina del 14%, de modo que se preparó una tinta para papelería. La tinta se cargó en un bolígrafo hecho de plástico con punta de fieltro equipado con un núcleo y una punta de bolígrafo producida mediante moldeado de plástico, y se realizó una prueba de escritura. Usando el bolígrafo de punta de fieltro, se escribieron letras en papel liso y papel de China para dibujar. Una escritura fácil era factible sin penetración a través de la tinta, y los caracteres escritos tenían una muy alta opacidad de la inyección. La tinta estaba sustancialmente libre de VOC.

**REIVINDICACIONES**

1. Un dispersante de pigmento que comprende:

- 5 (a) del 5 al 30% en peso de unidades monoméricas de vinilo aromático y/o heterocíclico,  
 (b) del 10 al 30% en peso de unidades monoméricas que tienen grupos ácidos,  
 (c) del 40 al 80% en peso de unidades monoméricas de éster de (met)acrilato, y  
 10 (d) del 5 al 30% en peso de unidades monoméricas que tienen cadenas de poli(alquilen(C<sub>2-6</sub>)glicol) o cadenas de éter de mono(alquilo C<sub>1-22</sub>) de dicho glicol, teniendo dichas cadenas de poli(alquilen(C<sub>2-6</sub>)glicol) o cadenas de éter de mono(alquilo C<sub>1-22</sub>) un peso molecular promedio en número de 150 a 1.500, suponiendo una suma de dichas unidades monoméricas (a) a (d) hasta el 100% en peso, en el que dicho dispersante de pigmento tiene un valor ácido de 30 a 300 mgKOH/g, un peso molecular promedio en número de 5.000 a 30.000, y un contenido de compuestos orgánicos, cuyos puntos de ebullición no son superiores a 250°C, no superior al 0,2% en peso.

2. Un dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que grupos éster en dichas unidades monoméricas (c) son grupos alifáticos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o grupos alicíclicos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono.

3. Un proceso para la producción de un dispersante de pigmento, que comprende:

polimerizar

- 25 (a') del 5 al 30% en peso de un monómero de vinilo aromático y/o heterocíclico,  
 (b') del 10 al 30% en peso de un monómero que tiene un grupo ácido,  
 (c') del 40 al 80% en peso de un monómero de éster de (met)acrilato, y  
 (d') del 5 al 30% en peso de un monómero que tiene una cadena de poli(alquilen(C<sub>2-6</sub>)glicol) o cadena de éter de mono(alquilo C<sub>1-22</sub>) de dicho glicol, teniendo dicha cadena de poli(alquilen(C<sub>2-6</sub>)glicol) o cadena de éter de mono(alquilo C<sub>1-22</sub>) un peso molecular promedio en número de 150 a 1.500, suponiendo una  
 30 suma de dichos monómeros (a') a (d') hasta el 100% en peso,  
 con un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico soluble en agua para obtener una mezcla de polimerización con un polímero resultante contenido en su interior,  
 combinar y mezclar dicha mezcla de polimerización y agua conjuntamente para emulsionar o disolver dicho polímero en dicha agua de modo que se obtenga una emulsión o solución de dicho polímero,  
 35 añadir un ácido a dicha emulsión o solución de dicho polímero para hacer que dicho polímero precipite, de modo que se obtenga una mezcla de agua y dicho polímero, y a continuación,  
 calentar dicha mezcla a una temperatura no inferior a un punto de enturbiamiento de dicho polímero  
 en el que dicho dispersante de pigmento tiene un valor ácido de 30 a 300 mgKOH/g, un peso molecular promedio en número de 5.000 a 30.000, y  
 40 un contenido de compuestos orgánicos, cuyos puntos de ebullición no son superiores a 250°C, no superior al 0,2% en peso.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho disolvente orgánico soluble en agua es al menos un disolvente seleccionado entre el grupo constituido por metanol, etanol, isopropanol, alcohol n-propílico, etilenglicol, propilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, acetona y tetrahidrofurano.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho iniciador de la polimerización es un producto de acoplamiento de productos de descomposición radicalaria que tiene un punto de ebullición no inferior a 250°C.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho iniciador de la polimerización es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis{2'-metil-N-[1,1,-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}, 2,2'-azobis{2'-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]-propionamida}, persulfato de amonio, persulfato sódico, persulfato potásico y peróxido de hidrógeno.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho ácido es un ácido inorgánico.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha mezcla de polimerización se vierte en agua para hacer que dicho polímero precipite, y el polímero precipitado de este modo y una solución acuosa de un álcali se combinan y se agitan conjuntamente para emulsionar o disolver dicho polímero de modo que se obtenga una emulsión o solución de dicho polímero.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho álcali es un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por amoníaco, dietanolamina, trietanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, hidróxido de litio, hidróxido sódico e hidróxido potásico.

- 5 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha mezcla de polimerización y una solución acuosa de un álcali se combinan y se agitan conjuntamente para obtener una solución de dicho polímero, y se añade un ácido a dicha solución para hacer que dicho polímero precipite, de modo que se obtenga una mezcla de dicho polímero y agua.
- 10 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho álcali es a compuesto seleccionado entre el grupo constituido por amoníaco, dietanolamina, trietanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, hidróxido de litio, hidróxido sódico e hidróxido potásico.
- 15 12. Una solución acuosa de un dispersante de pigmento, en la que dicha solución acuosa se ha obtenido neutralizando un dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 1 con un álcali en agua, tiene un contenido de dispersante de pigmento no superior al 50% en peso, y tiene un contenido de compuestos orgánicos, cuyos puntos de ebullición no son superiores a 250°C, no superior al 0,05% en peso.
13. Una dispersión de pigmento que comprende al menos un pigmento, agua, un dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, y un álcali y que tienen un contenido de compuestos orgánicos, cuyos puntos de ebullición no son superiores a 250°C, no superior al 0,01% en peso.