



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 353 361**

(51) Int. Cl.:

**C09D 17/00** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08784979 .0**

(96) Fecha de presentación : **23.07.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2183327**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2010**

(54) Título: **Preparados acuosos de pigmentos con aditivos aniónicos a base de alil- y vinil-éter.**

(30) Prioridad: **23.08.2007 DE 10 2007 039 783**

(73) Titular/es: **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED**  
**Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

(45) Fecha de publicación de la mención BOP: **01.03.2011**

(72) Inventor/es: **Fechner, Björn;**  
**Schaefer, Carsten y**  
**Wörndle, Alexander**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.03.2011**

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**ES 2 353 361 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

Preparados acuosos de pigmentos con aditivos aniónicos a base de alil- y vinil-éter.

5      Objeto de la presente invención son preparados acuosos de pigmentos que contienen nuevos polímeros aniónicos en calidad de agentes dispersantes, así como su uso para teñir materiales naturales y sintéticos.

10     Para la dispersión de pigmentos en un medio líquido se necesitan, habitualmente, agentes dispersantes. De importancia comercial particular son agentes dispersantes, por ejemplo para la dispersión de pigmentos en la preparación de concentrados de pigmentos, que se utilizan para la tinción de pinturas de dispersión y barnices, pinturas, materiales de revestimiento y tintas de imprenta, así como para la coloración de papel y pasta de papel, cartonajes y materiales textiles.

15     En el estado conocido de la técnica se describen también preparados de pigmentos que contienen estructuras polímeras ordenadas. Ejemplos de ellos son los documentos EP 1 293 523, DE 10 2005 012 315 y EP 1 721 941.

20     Los agentes dispersantes de novolaca, antes usuales, contienen, como consecuencia de su preparación, restos de alquilfenoles, a menudo nonilfenol, y sus etoxilatos. Dado que los etoxilatos de alquilfenol o bien sus productos de degradación apenas pueden ser degradados en el medio ambiente, éstos se acumulan. Esto es problemático, ya que en organismos acuáticos muestran un efecto hormonal. Por lo tanto, en muchos países se dictaron prescripciones legales (p. ej. 2003/53/EC) que limitan o prohíben el empleo de sustancias que contengan alquilfenoles o bien sus etoxilatos en circuitos abiertos de materiales.

25     Investigaciones llevadas a cabo hasta la fecha han demostrado que sigue siendo extraordinariamente difícil sintetizar agentes dispersantes que sean equivalentes en su comportamiento a sistemas de novolaca aniónicos.

30     Por consiguiente, se requieren nuevos agentes dispersantes que puedan dispersar con una baja viscosidad a pigmentos orgánicos con una elevada concentración superior a 40%. Las dispersiones se deben poder preparar fácilmente, es decir, los pigmentos deben poder humectarse fácilmente e incorporarse fácilmente en el medio acuoso. La dispersión debe presentar una intensidad de color elevada y reproducible y debe conservar a ésta de forma estable a lo largo de un espacio de tiempo de varios años. Asimismo, todos los demás parámetros colorísticos tales como, p. ej., el ángulo de la tonalidad y la pureza deben ser reproducibles y estables. Además, la dispersión debe disponer de una baja viscosidad; los pigmentos no deben ni aglomerarse ni flocular, ni tampoco deben flotar ni sedimentarse. La dispersión no debería formar espuma o provocar o acelerar la formación de espuma en el medio de aplicación.

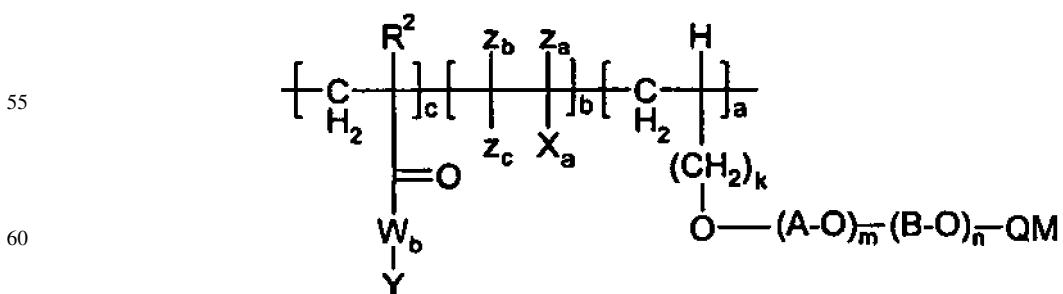
35     Además, los agentes dispersantes deben contribuir con una amplia compatibilidad de las dispersiones en distintos medios de aplicación. Adicionalmente, la dispersión debe ser estable frente a la cizalla, es decir no debe cambiar la intensidad de color o colorística bajo cizalla y la dispersión debe permanecer estable frente a la floculación bajo estas condiciones.

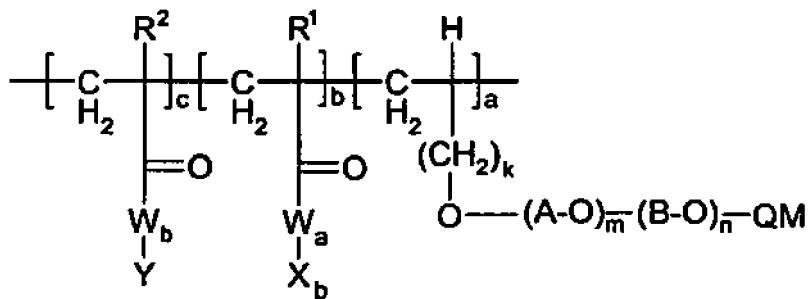
40     Sorprendentemente, se ha encontrado que copolímeros aniónicos especiales que se prepararon con ayuda de macromonómeros a base de polietilen-/polipropilenglicol-monovinil-éteres o -aliléteres cumplen este cometido.

Objeto de la presente invención son preparados acuosos de pigmentos, que contienen

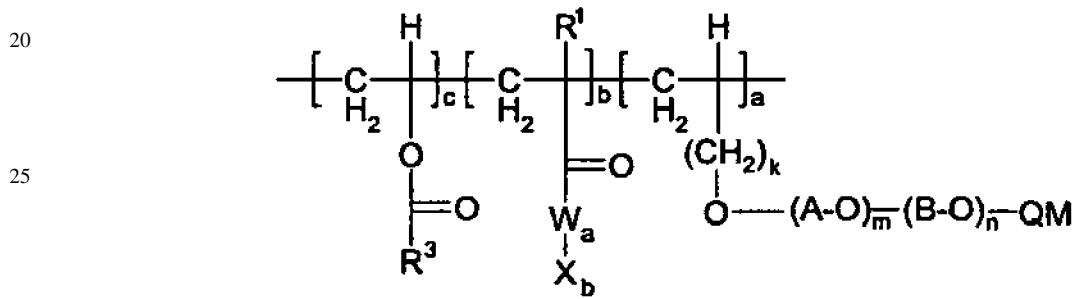
- 45     (A)    al menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,  
 (B)    un agente dispersante de la fórmula (I), (II), (III) o (IV) o mezclas de los agentes dispersantes de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV)

50

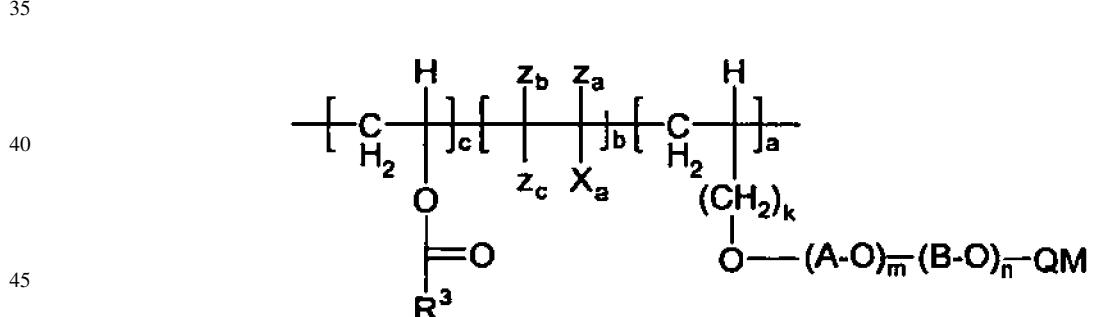




(II)



(III)



(IV)

en donde los índices a, b y c indican la relación molar del monómero respectivo:

55 a = 0,01 a 0,8, preferiblemente 0,1 a 0,7;

b = 0,001 a 0,8, preferiblemente 0,1 a 0,6;

c = 0,001 a 0,8, preferiblemente 0,1 a 0,6;

60 en donde la suma de a + b + c es igual a 1,

A representa alquíleno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> y

65 B representa un alquíleno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> diferente de A,

k corresponde al número 0 ó 1,

# ES 2 353 361 T3

m es un número de 0 a 500, preferiblemente de 0 a 50;

n es un número de 0 a 500, preferiblemente de 0 a 50,

5 en donde la suma de m + n es igual a 1 hasta 1000;

X<sub>a</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,

10 Z<sub>a</sub> representa H o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

Z<sub>b</sub> representa H o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

Z<sub>c</sub> representa H o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

15 R<sup>1</sup> representa hidrógeno o metilo,

X<sub>b</sub> representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C, que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,

20 W<sub>a</sub> representa oxígeno o el grupo NH,

R<sup>2</sup> representa hidrógeno o metilo,

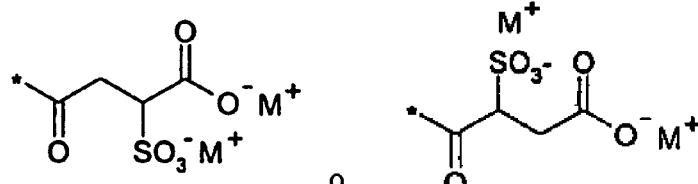
25 Y representa un radical hidrocarbonado alifático con 1 a 30 átomos de C, preferiblemente 6 a 30, en particular 9 a 20 átomos de C, que es lineal o ramificado, o que también puede ser cíclico, y puede contener los heteroátomos O, N y/o S y también puede estar insaturado,

W<sub>b</sub> representa oxígeno o el grupo NH;

30 Q representa SO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>COO, PO<sub>3</sub>M;

o QM significa:

35



45 en donde

M representa H, un catión de metal monovalente, un catión de metal divalente, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, un ion amonio secundario, terciario o cuaternario, o una combinación de los mismos, o representa equivalentes de iones de metales divalentes, trivalentes o polivalentes tales como, por ejemplo, Ca<sup>2+</sup> o Al<sup>3+</sup> (el asterisco \* en la fórmula de Markush indica que en este punto existe un enlace al polímero);

- 50 (C) eventualmente humectantes,
- (D) eventualmente otros tensioactivos y/o agentes dispersantes,
- 55 (E) eventualmente uno o varios disolventes orgánicos y/o una o varias sustancias hidrótropas;
- (F) eventualmente otros aditivos habituales para la preparación de dispersiones acuosas de pigmentos, y
- 60 (G) agua.

Preparados de pigmentos preferidos contienen 5 a 80% en peso, por ejemplo 10 a 70% en peso de componente (A).

65 Preparados de pigmentos preferidos contienen 0,1 a 30% en peso, por ejemplo 2 a 15% en peso de componente (B).

## ES 2 353 361 T3

Preparados de pigmentos particularmente preferidos contienen de componente

- (A) 5 a 80% en peso, por ejemplo 10 a 70% en peso,
- (B) 0,1 a 30% en peso, por ejemplo 2 a 15% en peso,
- (C) 0 a 10% en peso, por ejemplo 0,1 a 5% en peso,
- (D) 0 a 20% en peso, por ejemplo 1 a 10% en peso,
- (E) 0 a 30% en peso, por ejemplo 5 a 20% en peso,
- (F) 0 a 20% en peso, por ejemplo 0,1 a 5% en peso,
- (G) 1 a 90% en peso de agua, por ejemplo 10 a 70% en peso,

en cada caso referidos al peso total (100% en peso) del preparado de pigmentos.

En el caso de que estén presentes uno o varios de los componentes (C), (D), (E) y (F), su concentración mínima asciende, independientemente uno de otro, convenientemente a al menos 0,01% en peso, de preferencia a al menos 0,1% en peso, referido al peso total del preparado de pigmentos.

El componente (A) del preparado de pigmentos de acuerdo con la invención es un pigmento orgánico o inorgánico finamente dividido o una mezcla de diferentes pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El componente (A) puede también ser un colorante que es soluble en determinados disolventes y que tiene un carácter de pigmento en otros disolventes.

Los pigmentos pueden emplearse tanto en forma de un polvo seco como también en forma de una torta de prensado húmeda.

En calidad de pigmentos orgánicos entran en consideración pigmentos de complejos de metales monoazo, disazo, azo con barnices,  $\beta$ -naftol, naftol AS, bencimidazolona, de condensación disazo, azo y complejos de metales y pigmentos policíclicos tales como, p. ej., pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrolopirrol, o negros de carbono.

De los pigmentos orgánicos mencionados son particularmente adecuados aquellos que estén lo más finamente divididos posible para la producción de preparados, en donde preferiblemente el 95% y, de manera particularmente preferida, el 99% de las partículas de pigmento poseen un tamaño de partículas  $\leq 500$  nm.

Como elección a modo de ejemplo de pigmentos orgánicos particularmente preferidos se han de mencionar en este caso pigmentos de negro de carbono tales como, por ejemplo, negros de humo de gas o negros de carbono de horno; pigmentos monoazo y disazo, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Amarillo 1, Pigmento Amarillo 3, Pigmento Amarillo 12, Pigmento Amarillo 13, Pigmento Amarillo 14, Pigmento Amarillo 16, Pigmento Amarillo 17, Pigmento Amarillo 73, Pigmento Amarillo 74, Pigmento Amarillo 81, Pigmento Amarillo 83, Pigmento Amarillo 87, Pigmento Amarillo 97, Pigmento Amarillo 111, Pigmento Amarillo 126, Pigmento Amarillo 127, Pigmento Amarillo 128, Pigmento Amarillo 155, Pigmento Amarillo 174, Pigmento Amarillo 176, Pigmento Amarillo 191, Pigmento Amarillo 213, Pigmento Amarillo 214, Pigmento Amarillo 219, Pigmento Rojo 38, Pigmento Rojo 144, Pigmento Rojo 214, Pigmento Rojo 242, Pigmento Rojo 262, Pigmento Rojo 266, Pigmento Rojo 269, Pigmento Rojo 274, Pigmento Naranja 13, Pigmento Naranja 34 o Pigmento Marrón 41; pigmentos del  $\beta$ -naftol y del naftol AS, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Rojo 2, Pigmento Rojo 3, Pigmento Rojo 4, Pigmento Rojo 5, Pigmento Rojo 9, Pigmento Rojo 12, Pigmento Rojo 14, Pigmento Rojo 53:1, Pigmento Rojo 112, Pigmento Rojo 146, Pigmento Rojo 147, Pigmento Rojo 170, Pigmento Rojo 184, Pigmento Rojo 187, Pigmento Rojo 188, Pigmento Rojo 210, Pigmento Rojo 247, Pigmento Rojo 253, Pigmento Rojo 256, Pigmento Naranja 5, Pigmento Naranja 38 o Pigmento Marrón 1; pigmentos azo y de complejos de metales con barnices, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Rojo 48:2, Pigmento Rojo 48:3, Pigmento Rojo 48:4, Pigmento Rojo 57:1, Pigmento Rojo 257, Pigmento Naranja 68 o Pigmento Naranja 70; pigmentos de bencimidazolina, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Amarillo 120, Pigmento Amarillo 151, Pigmento Amarillo 154, Pigmento Amarillo 175, Pigmento Amarillo 180, Pigmento Amarillo 181, Pigmento Amarillo 194, Pigmento Rojo 175, Pigmento Rojo 176, Pigmento Rojo 185, Pigmento Rojo 208, Pigmento Violeta 32, Pigmento Naranja 36, Pigmento Naranja 62, Pigmento Naranja 72 o Pigmento Marrón 25; pigmentos de isoindolinona e isoindolina, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Amarillo 139 o Pigmento Amarillo 173; pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Azul 15, Pigmento Azul 15:1, Pigmento Azul 15:2, Pigmento Azul 15:3, Pigmento Azul 15:4, Pigmento Azul 15:6, Pigmento Azul 16, Pigmento Verde 7 o Pigmento Verde 36; pigmentos de antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, indantrona, perileno, perinona y tioindigo, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Amarillo 196, Pigmento Rojo 122, Pigmento Rojo 149, Pigmento Rojo 168, Pigmento Rojo 177, Pigmento Rojo 179, Pigmento Rojo 181, Pigmento Rojo 207, Pigmento Rojo 209, Pigmento Rojo 263, Pigmento Azul 60, Pigmento Violeta 19, Pigmento Violeta 23 o Pigmento Naranja 43; pigmentos de triarilcarbonio, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Rojo 169, Pigmento Azul 56 o Pigmento Azul 61; pigmentos de dicetopirrolopirrol, en particular los pigmentos del Índice de Color Pigmento Rojo 254, Pigmento Rojo 255, Pigmento Rojo 264, Pigmento Rojo 270, Pigmento Rojo 272, Pigmento Naranja 71, Pigmento Naranja 73, Pigmento Naranja 81. Además,

se adecuan colorantes con barnices tales como barnices de Ca, Mg, Al de colorantes con contenido en grupos ácido sulfónico y/o ácido carboxílico.

Pigmentos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, dióxidos de titanio, sulfuros de zinc, óxidos de zinc, óxidos de

5 hierro, magnetita, óxidos de manganeso y hierro, óxidos de cromo, ultramarino, óxidos de níquel- o cromo-antimonio-titanio, o rutilos de manganeso y titanio, óxidos de cobalto, óxidos mixtos del cobalto y aluminio, pigmentos en fase mixta de rutilo, sulfuros de las tierras raras, espinelas del cobalto con níquel y zinc, espinelas que se basan en hierro y cromo con cobre, zinc, así como manganeso, vanadatos de bismuto, así como pigmentos extendidos. En particular, 10 se utilizan los pigmentos del Indice de Color Pigmento Amarillo 184, Pigmento Amarillo 53, Pigmento Amarillo 42, Pigmento Amarillo Marrón 24, Pigmento Rojo 101, Pigmento Azul 28, Pigmento Azul 36, Pigmento Verde 50, Pigmento Verde 17, Pigmento Negro 11, Pigmento Negro 33 así como Pigmento Blanco 6. De preferencia, también se utilizan a menudo mezclas de pigmentos inorgánicos. Asimismo, se utilizan a menudo mezclas de pigmentos orgánicos con pigmentos inorgánicos.

15 En lugar de dispersiones de pigmentos, también se pueden preparar dispersiones que en calidad de sólidos contengan como por ejemplo, arcillas naturales finamente divididas, minerales, sales difícilmente solubles o insolubles, partículas de cera o de materiales sintéticos, colorantes, agentes fitoprotectores y plaguicidas, absorbedores de UV, abrillantadores ópticos y estabilizadores de la polimerización.

20 Los copolímeros (componentes B) poseen un peso molecular de  $10^3$  g/mol a  $10^9$  g/mol, de manera particularmente preferida de  $10^3$  a  $10^7$  g/mol, de manera especialmente preferida de  $10^3$  a  $10^5$  g/mol. Estos polímeros pueden prepararse por métodos habituales de la polimerización en los radicales de monómeros, correspondiente a los restos descritos entre corchetes [ ]<sub>c</sub> y [ ]<sub>b</sub> y [ ]<sub>a</sub> en la fórmula (I), (II), (III) o (IV). A continuación de la polimerización, el polímero no iónico, así obtenido, se hace reaccionar para formar funcionalidades aniónicas.

25 Monómeros preferidos del grupo [ ]<sub>a</sub> son aquellos en donde A significa etileno y B significa propileno o A significa propileno y B significa etileno.

30 Las unidades de óxido de alquíleno (A-O)<sub>m</sub> y (B-O)<sub>n</sub> pueden presentarse de forma estadística o, como en el caso de una forma de realización preferida, dispuestos a modo de bloque. La suma de las unidades de óxido de alquíleno puede ser, en principio,  $n + m = 1$  a 1000, preferiblemente es 1 a 500, en particular 2 a 100, de manera particularmente preferida 5 a 100.

35 A los monómeros de grupo [ ]<sub>b</sub> pertenecen, por ejemplo, los siguientes ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: fenilo, bencilo, tolilo, 2-fenoxietilo, fenetilo.

Otros monómeros del grupo [ ]<sub>b</sub> son monómeros vinil-aromáticos tales como estireno y sus derivados tales como, por ejemplo, viniltolueno, alfa-metilestireno. En el caso de la unidad aromática puede tratarse también de compuestos heteroaromáticos tales como, p. ej., en 1-vinilimidazol.

40 Monómeros particularmente preferidos del grupo [ ]<sub>b</sub> pueden ser: estireno, 1-vinilimidazol, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-fenoxietilo y metacrilato de fenetilo.

45 A los monómeros del grupo [ ]<sub>c</sub> pertenecen, por ejemplo, los siguientes ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico: metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, 2-ethylhexilo, 3,3-dimetilbutilo, heptilo, octilo, iso-octilo, nonilo, laurilo, cetilo, estearilo, behenilo, ciclohexilo, trimetilciclohexilo, t-butilciclohexilo, bornilo, isobornilo, adamantilo, (2,2-dimetil-1-metil)propilo, ciclopentilo, 4-etyl-ciclohexilo, 2-etoxyetilo, tetrahidrofurfurilo y tetrahidropiranilo.

50 Además, a los monómeros del grupo [ ]<sub>c</sub> pertenecen los ésteres vinílicos de los ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, éster vinílico del ácido láurico, éster vinílico del ácido mirístico, éster vinílico del ácido esteárico, éster vinílico del ácido behénico, del ácido pivalínico, del ácido neohexanoico, del ácido neoheptanoico, del ácido neo-octanoico, del ácido neononanoico y del ácido neodecanoico. En este caso, pueden emplearse asimismo los ésteres vinílicos a base de mezclas de ácidos carboxílicos de este tipo.

55 Monómeros preferidos del grupo [ ]<sub>c</sub> son los siguientes ésteres alquílicos o amidas de alquilo del ácido acrílico y del ácido metacrílico: metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etoxyetilo, miristilo, octadecilo, de manera particularmente preferida 2-ethylhexilo y laurilo.

60 En calidad de componente (C) se utilizan, la mayoría de las veces, compuestos catiónicos, aniónicos, anfóteros o no ionógenos, que fomentan la humectación del pigmento (agentes humectantes, humectantes), por ejemplo sulfatos de alquilo tales como, p. ej., sulfato de laurilo, ácido alquilbencenosulfónico, productos de alcoxilación de cadena corta tales como, p. ej., alcohol laurílico, hecho reaccionar con aproximadamente 5 moles de óxido de etileno o alquindioles.

65 En calidad de componente (D) de los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención sirven agentes dispersantes habituales, adecuados para la preparación de dispersiones acuosas de pigmentos y tensioactivos o mezclas de este tipo de sustancias. Habitualmente, se utilizan compuestos tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos tal como se describen en el documento DE-A-10 2007 021 870.

Al componente (E) le corresponden disolventes orgánicos o sustancias hidrótopas solubles en agua. Compuestos hidrótopos, que eventualmente también sirven como disolventes, o que son de naturaleza oligómera o polímera son, por ejemplo, formamida, urea, tetrametilurea,  $\varepsilon$ -caprolactama, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol,  $\alpha$ -metil- $\omega$ -hidroxi-polietilenglicoléter, dimetilpolietilenglicoléter, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dimetilpolipropilenglicoléter, copolímeros a base de etilenglicol y propilenglicol, butilglicol, metilcelulosa, glicerol, diglicerol, poliglicerol, N-metilpirrolidona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, tioglicol, bencenosulfonato sódico, xilenosulfonato sódico, toluenosulfonato sódico, cumolsulfonato sódico, dodecilsulfonato sódico, benzoato sódico, salicilato sódico, butilmonoglicolsulfonato sódico, derivados de celulosa, derivados de gelatina, polivinilpirrolidona, poli(alcohol vinílico), polivinilimidazol y copolímeros y terpolímeros a base de vinilpirrolidona, acetato de vinilo y vinilimidazol, en donde, a continuación, los polímeros con componentes de acetato de vinilo se pueden someter a una saponificación para formar el alcohol vinílico.

En calidad de componente (F) se emplean, por ejemplo, espesantes, agentes conservantes, estabilizadores de la viscosidad, coadyuvantes de molienda y materiales de carga. Otras sustancias aditivas habituales pueden ser agentes 15 antideposición, agentes fotoprotectores, antioxidantes, desgasificadores/desespumantes, agentes reductores de la espuma, agentes antiapelazantes, así como aditivos que influyen favorablemente sobre la viscosidad y reología. En calidad de agentes para la regulación de la viscosidad entran en consideración, p. ej. poli(alcohol vinílico) y derivados de celulosa. Asimismo, entran en consideración resinas naturales o sintéticas solubles en agua, así como polímeros en calidad de formadores de película o de aglutinantes para aumentar la resistencia a la adherencia y a la abrasión. En 20 calidad de reguladores del pH pasan a emplearse bases y ácidos orgánicos o inorgánicos. Bases orgánicas preferidas son aminas tales como, p. ej., etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, diisopropilamina, aminometilpropanol o dimetilaminometilpropanol. Bases inorgánicas preferidas son hidróxido de sodio, potasio, litio o amoniaco. Al componente (F) pueden corresponder también grasas y aceites de origen vegetal y animal, por ejemplo sebo de vacuno, aceite del coco de palma, aceite de coco, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cacahuate y aceite de ballena, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, aceite de adormidera, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de habas de soja, aceite de cardo, aceite de girasol, aceite de arenque, aceite de sardinas. También los ácidos grasos superiores saturados e insaturados son aditivos habituales p. ej. ácido palmítico, ácido cíprílico, ácido caprílico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido cáprico, ácido caprílico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido gadoleico, ácido erúcico y ácido ricinoleico, así como sus sales.

El agua utilizada para la producción de los preparados de pigmentos, componente (G), se emplea preferiblemente en forma de agua desalada o destilada. También puede utilizarse agua potable (agua del grifo) y/o agua de origen natural.

35 Objeto de la presente invención es también un procedimiento para la producción de los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención, caracterizado porque el componente (A) se dispersa en forma de polvo, granulado o torta de prensado acuosa, en presencia de agua (G) así como de los componentes (B) y, eventualmente, (C) y (D), a continuación se aporta por mezcladura eventualmente agua (G) así como eventualmente uno o varios de los componentes (E) y (F) y, eventualmente, la dispersión de pigmentos acuosa obtenida se diluye con agua (G). De preferencia, primeramente se mezclan los componentes (B) y, eventualmente, uno o varios de los componentes (C), (D), (E) y (F) y se homogeneizan, después se incorporan mediante agitación en la mezcla preparada el componente (A), amasándose y predispersándose el componente (A). En función de la dureza del grano, el componente (A) se dispersa finamente o se reparte finamente a continuación, eventualmente bajo enfriamiento con ayuda de un grupo de molienda o dispersión. 40 Para ello, se pueden utilizar mecanismos agitadores, disolvedores (agitadores de diente de sierra), molinos de rotor-estator, molinos de bolas, molinos de bolas con mecanismo agitador, tales como molinos de arena y de perlas, mezcladores rápidos, equipos de amasado, molinos de cilindros o molinos de perlas de alto rendimiento. La dispersión fina o la molienda del componente (A) tiene lugar hasta alcanzar la granulometría deseada de las partículas y puede tener lugar a temperaturas en el intervalo de 0 a 100°C, convenientemente a una temperatura entre 10 y 70°C, de preferencia a 20 hasta 60°C. A continuación de la dispersión fina, el preparado de pigmentos puede diluirse adicionalmente con agua (G), preferiblemente agua desionizada o destilada.

55 Los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la pigmentación y tinción de materiales naturales y sintéticos de todo tipo, en particular de pinturas acuosas, pinturas de dispersión y barnices (barnices de dispersión), para la coloración en masa del papel y para la producción y coloración de estratificados.

Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la tinción de materiales macromoleculares de todo tipo, p. ej. de materiales fibrosos naturales y sintéticos y, preferiblemente, fibras de celulosa. Otras aplicaciones son la producción de tintas de impresión, en este caso, por ejemplo, tintas de impresión textil, tintas para flexografía, tintas para decoración o tintas para huecograbado, pinturas para papeles de pared, barnices diluyibles en agua, sistemas para la protección de la madera, tinciones para hilados de viscosa, barnices, también barnices en polvo, tripas para embutidos, semillas, abonos, vidrio, en particular botellas de vidrio, así como para la coloración en masa de tejas, para la coloración de enlucidos, hormigón, nogalinas, minas para lápices de colores, rotuladores, ceras, parafinas, tinta china, pastas para bolígrafos, tizas, detergentes y agentes de limpieza, agentes para el cuidado del calzado, 60 productos de látex, agentes abrasivos, así como para la tinción de materiales sintéticos o materiales de elevado peso molecular de todo tipo. Materiales orgánicos de elevado peso molecular son, por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa tales como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas naturales o resinas sintéticas tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, p. ej. aminoplastos, en particular resinas de urea y

de melamina-formaldehído, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas tales como poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, ésteres del ácido poliacrílico, poliamidas, poliuretanos o poliésteres, caucho, caseína, látices, silicona, resinas de silicona, individualmente o en mezcla.

5 Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención se adecuan para la producción de tintas de impresora para su empleo en todas las impresoras de chorro de tinta convencionales, en particular de aquellas que se basan en un procedimiento de chorro de burbujas o piezo. Con estas tintas de impresora puede imprimirse papel, así como materiales fibrosos naturales o sintéticos, láminas y materiales sintéticos. Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para imprimir los más diversos tipos de materiales de sustrato revestidos 10 o no revestidos, así p. ej., para imprimir cartón ondulado, cartón, madera y materiales de madera, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales cerámicos, vidrios, fibras de vidrio y cerámicas, materiales inorgánicos, hormigón, cuero, alimentos, cosméticos, piel y cabellos. En este caso, el material del sustrato puede estar configurado bidimensionalmente en un plano o extendido en el espacio, es decir configurado tridimensionalmente y puede estar 15 impreso o revestido tanto por completo o solamente en parte.

15 Los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuados, además como colorantes en toners y agentes de revelado electrofotográficos tales como, p. ej., toners en polvo de uno o de dos componentes (también denominados agentes de revelado de uno o dos componentes), toners magnéticos, toners líquidos, toners de látex, toners de polimerización, así como toners especiales.

20 Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuados como colorantes en tintas, preferiblemente tintas de chorro tales como, p. ej., sobre una base acuosa o no acuosa (“basada en disolvente”), tintas de microemulsión, tintas endurecibles por UV, así como en aquellas tintas que funcionan según el procedimiento de fusión en caliente.

25 Además, los preparados de pigmentos de acuerdo con la invención pueden emplearse también como colorantes para filtros de color (“Color Filter”), para pantallas de panel plano (“Flat Panel Displays”) así como para los aditivos tales como la creación sustractiva de color, además para materiales fotosensibles (“Photo-Resists”), así como en calidad de colorantes para tintas electrónicas (“Electronic inks” o “e-inks”) o papel electrónico (“Electronick Paper” o “e-paper”).

## Ejemplos

### *Preparación de los agentes dispersante (B)*

35 Prescripción de Síntesis 1

### *Prescripción general de polimerización*

40 En un matraz con agitador, refrigerador de reflujo, termómetro interno y tubería de entrada de nitrógeno se dispuso el monómero A, el monómero C y, eventualmente, el regulador del peso molecular en disolventes bajo la incorporación de nitrógeno. Después, la temperatura se llevó con agitación hasta 80°C y, en el espacio de una hora, se aportó dosificadamente una disolución del iniciador. Simultáneamente, se comenzó con la dosificación de monómero B, la 45 cual finalizó al cabo de 3 horas. A continuación, se continuó agitando todavía durante 2 horas a esta temperatura y luego el disolvente se separó en vacío.

### *Prescripción de Síntesis 2*

### *Prescripción general de polimerización*

50 En un matraz con agitador, refrigerador de reflujo, termómetro interno y tubería de entrada de nitrógeno se dispuso el monómero A, el monómero C y, eventualmente, el regulador del peso molecular y el componente 1 (ácido ascórbico) del sistema iniciador redox en disolventes bajo la introducción de nitrógeno. Después, la temperatura se llevó con agitación hasta 80°C y, en el espacio de tres horas, se aportó dosificadamente una disolución del componente 2 (t-BuOOH) del sistema iniciador redox. Simultáneamente, se comenzó con la dosificación de monómero B, la cual finalizó al cabo de 3 horas. A continuación, se continuó agitando todavía durante 2 horas a esta temperatura y luego el disolvente se separó en vacío.

### *Prescripción de Síntesis 3*

60 *Prescripción de síntesis general para la reacción de los polímeros obtenidos según la prescripción de síntesis 1 ó 2 para formar copolímeros aniónicos con grupos étersulfato en las cadenas laterales*

65 El copolímero se dispuso bajo nitrógeno en un matraz con ácido amidosulfónico y urea. Después, se calentó con agitación durante 4 horas hasta 100°C. A continuación, se ajustó a un valor de pH de 6,5 a 7,5 con lejía de soda al 50% en peso. A través de espectroscopía RMN pudo determinarse un grado de reacción de > 95% para dar la correspondiente sal de amonio del éster del ácido sulfúrico.

# ES 2 353 361 T3

## Prescripción de Síntesis 4

*Prescripción de síntesis general para la reacción de los polímeros obtenidos según la prescripción de síntesis 1 ó 2 para formar copolímeros aniónicos con grupos sulfosuccinato en las cadenas laterales*

5 El copolímero se dispuso bajo nitrógeno en un matraz. Después se añadieron anhídrido de ácido maleico e hidróxido de sodio y se calentó con agitación hasta una temperatura de 75 a 85°C. A esta temperatura se agitó durante tres horas y, a continuación, se aportó dosificadamente disolución acuosa de sulfito de sodio (al 10% en peso). A 60 hasta 70°C se agitó hasta completarse la reacción y, por último, el valor del pH se ajustó a pH 7 con lejía de sosa al 50% en peso.

10 Las siguientes tres Tablas contienen ejemplos de síntesis en dos etapas, en las que el polímero se preparó principalmente según la Prescripción de Síntesis 1 ó 2 y luego se preparó el derivado aniónico del polímero según la Prescripción de Síntesis 3 ó 4.

15 TABLA 1

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	Monómero C	Metacrilato de 2-ethylhexilo	136,4 g								
		Metacrilato de laurilo			175,0 g						
		Metacrilato de estearilo					232,8 g				
		Metacrilato de isobornilo							152,9 g		
		Metacrilato de tetrahidrofurfurilo									117,1 g
		Éster vinílico del ácido neononanoico				78,3 g					78,3 g
		Éster vinílico del ácido neodecanoico		84,3 g						84,3 g	
30	Monómero B	Éster vinílico del ácido neoundecanoico					90,3 g				
		1-vinylimidazol					64,7 g		64,7 g		
		Estireno	71,6 g	41,6 g		41,6 g					41,6 g
		Metacrilato de bencilo					70,4 g		70,4 g		
		Metacrilato de fenetilo			130,8 g						
40	Monómero A	Metacrilato de 2-fenoxietilo									141,8 g
		Poliglicol 1		300,0 g		300,0 g		300,0 g			300,0 g
		Poliglicol 2	378,4 g		378,4 g		378,4 g				378,4 g
		Poliglicol 3							688 g		
45	Iniciador	Poliglicol 4								3000 g	
		AMBN	16,5 g	13,4 g		13,4 g	16,5 g	13,4 g	16,5 g	13,4 g	
		Peróxido de dibenzoilo			20,8 g						
50	Regulador	Ácido ascórbico/t-BuOOH									17,51 g/ 7,73 g
		Dodecanotiol	16,5 g		16,5 g		16,5 g		16,5 g		13,4 g
		Etilmercaptano				4,2 g					
		Metiletilcetona	660 g	660 g			660 g		660 g	660 g	660 g
		Metilisobutilcetona			660 g	660 g					
55	Disolvente	Isopropanol						660 g	660 g		
		Polimerización según prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
		Pm del polímero obtenido	14000	18500	10300	9000	12800	17900	15400	26200	11000
		Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	3	3	4	4	3	4	3	3	4
60		Ácido amidosulfónico	32,7 g	51,9 g			32,7 g		49,1 g	47,6 g	
		Urea	1,03 g	1,63 g			1,03 g		1,55 g	1,50 g	
		Anhídrido de l ácido maleico			33,7 g	53,5 g		53,5 g			33,7 g
		NaOH			1,10 g	1,75 g		1,75 g			1,10 g
		Disolución de sulfito sódico (al 10% en agua)			433 g	687 g		687 g			433 g
65											687 g

# ES 2 353 361 T3

TABLA 2

		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
5	Monómero C	Metacrilato de 2-etilhexilo	136,4 g								
		Metacrilato de laurilo		175,0 g							
		Metacrilato de estearilo				232,8 g					
		Metacrilato de isobornilo						152,9 g			
		Metacrilato de tetrahidrofurfurilo								117,1 g	
		Éster vinílico del ácido neononanoico			78,3 g						78,3 g
10	Monómero B	Éster vinílico del ácido neodecanoico		84,3 g					84,3 g		
		Éster vinílico del ácido neoundecanoico					90,3 g				
		1-vinylimidazol				64,7 g		64,7 g			
		Estireno	71,6 g	41,6 g	41,6 g						41,6 g
		Metacrilato de bencilo					70,4 g		70,4 g		
		Metacrilato de fenetilo		130,8 g							
15	Monómero A	Metacrilato de 2-fenoxietilo								141,8 g	
		Poliglicol 5					210 g				
		Poliglicol 6		300,0 g	300,0 g				300,0 g		300,0 g
		Poliglicol 7	378,4 g		378,4 g						
		AMBN	16,5 g	13,4 g	13,4 g	16,5 g	13,4 g		13,4 g		
		Peróxido de dibenzoilo		20,8 g				20,8 g			
20	Iniciador	Ácido ascórbico/t-BuOOH								17,51 g/ 7,73 g	17,51 g/ 7,73 g
		Dodecanotiol		13,4 g	16,5 g		13,4 g	16,5 g			13,4 g
		Etilmercaptano			4,2 g				4,2 g		
		Metiletilcetona	660 g	660 g		660 g	660 g			660 g	660 g
		Metilisobutilcetona		660 g	660 g						
		Isopropanol						660 g	660 g		
25	Regulador	Según prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
		Pm del polímero obtenido	16200	7500	6100	8200	14600	7000	15000	8900	14700
		Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	4	4	4	3	3	4	4	3	3
		Ácido amidosulfónico				51,7 g	36,0 g			51,7 g	36,0 g
		Urea				1,80 g	1,14 g			1,80 g	1,14 g
		Anhídrido de l ácido maleico	37,1 g	58,8 g	37,1 g			58,8 g	37,1 g		
30	Disolvente	NaOH	1,21 g	1,92 g	1,21 g			1,92 g	1,21 g		
		Disolución de sulfito sódico (al 10% en agua)	476 g	756 g	476 g			756 g	476 g		
		Según prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
		Pm del polímero obtenido	16200	7500	6100	8200	14600	7000	15000	8900	14700
		Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	4	4	4	3	3	4	4	3	3
		Ácido amidosulfónico				51,7 g	36,0 g			51,7 g	36,0 g
35	Regulador	Urea				1,80 g	1,14 g			1,80 g	1,14 g
		Anhídrido de l ácido maleico	37,1 g	58,8 g	37,1 g			58,8 g	37,1 g		
		NaOH	1,21 g	1,92 g	1,21 g			1,92 g	1,21 g		
		Disolución de sulfito sódico (al 10% en agua)	476 g	756 g	476 g			756 g	476 g		
		Según prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
		Pm del polímero obtenido	16200	7500	6100	8200	14600	7000	15000	8900	14700
40	Disolvente	Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	4	4	4	3	3	4	4	3	3
		Ácido amidosulfónico				51,7 g	36,0 g			51,7 g	36,0 g
		Urea				1,80 g	1,14 g			1,80 g	1,14 g
		Anhídrido de l ácido maleico	37,1 g	58,8 g	37,1 g			58,8 g	37,1 g		
		NaOH	1,21 g	1,92 g	1,21 g			1,92 g	1,21 g		
		Disolución de sulfito sódico (al 10% en agua)	476 g	756 g	476 g			756 g	476 g		
45	Regulador	Según prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
		Pm del polímero obtenido	16200	7500	6100	8200	14600	7000	15000	8900	14700
		Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	4	4	4	3	3	4	4	3	3
		Ácido amidosulfónico				51,7 g	36,0 g			51,7 g	36,0 g
		Urea				1,80 g	1,14 g			1,80 g	1,14 g
		Anhídrido de l ácido maleico	37,1 g	58,8 g	37,1 g			58,8 g	37,1 g		
50	Disolvente	NaOH	1,21 g	1,92 g	1,21 g			1,92 g	1,21 g		
		Disolución de sulfito sódico (al 10% en agua)	476 g	756 g	476 g			756 g	476 g		
		Según prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
		Pm del polímero obtenido	16200	7500	6100	8200	14600	7000	15000	8900	14700
		Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	4	4	4	3	3	4	4	3	3
		Ácido amidosulfónico				51,7 g	36,0 g			51,7 g	36,0 g
55	Regulador	Urea				1,80 g	1,14 g			1,80 g	1,14 g
		Anhídrido de l ácido maleico	37,1 g	58,8 g	37,1 g			58,8 g	37,1 g		
		NaOH	1,21 g	1,92 g	1,21 g			1,92 g	1,21 g		
		Disolución de sulfito sódico (al 10% en agua)	476 g	756 g	476 g			756 g	476 g		
		Según prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
		Pm del polímero obtenido	16200	7500	6100	8200	14600	7000	15000	8900	14700

# ES 2 353 361 T3

TABLA 3

		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
5	Monómero C	Metacrilato de 2-ethylhexilo	136,4 g								
		Metacrilato de laurilo		175,0 g							
		Metacrilato de estearilo			232,8 g						
		Metacrilato de isobornilo					152,9 g				
		Metacrilato de tetrahidrofurfuro							117,1 g		
		Éster vinílico del ácido neononanoico			78,3 g						
		Éster vinílico del ácido neodecanoico		84,3 g					84,3 g		78,3 g
10	Monómero B	Éster vinílico del ácido neoundecanoico				90,3 g					
		1-vinilimidazol				64,7 g		64,7 g			
		Estireno	71,6 g	41,6 g	41,6 g						41,6 g
		Metacrilato de bencilo					70,4 g		70,4 g		
		Metacrilato de fenetilo		130,8 g							
15	Monómero A	Metacrilato de 2-fenoxietilo								141,8 g	
		Poliglicol 8		300,0 g		300,0 g			300,0 g		
		Poliglicol 9	429 g		429 g					429 g	
		Poliglicol 10		876 g			876 g				
20	Iniciador	Poliglicol 11				1224 g					
		AMBN	16,5 g	13,4 g	13,4 g	16,5 g	13,4 g		13,4 g		
		Peróxido de dibenzoilo			20,8 g			20,8 g			
25	Regulador	Ácido ascórbico/t-BuOOH								17,51 g/ 7,73 g	17,51 g/ 7,73 g
		Dodecanotiol	16,5 g	13,4 g		16,5 g				16,5 g	
30	Disolvente	Etilmercaptano			4,2 g				4,2 g		
		Metiletilectona	660 g	660 g		660 g	660 g				
		Metilisobutilcetona		660 g	660 g			660 g	660 g		
35		Isopropanol								660 g	660 g
		Según prescripción de síntesis	1	1	1	1	1	1	1	2	2
40		Pm del polímero obtenido	8400	7900	13900	9000	8100	26200	15000	8600	8900
		Derivatización del polímero según la prescripción de síntesis	3	4	4	3	3	4	3	3	4
45		Ácido amidosulfónico	54,4 g			54,4 g	57,1 g		55,6 g	57,1 g	
		Urea	1,72 g			1,72 g	1,80 g		1,76 g	1,80 g	
50		Anhídrido de l ácido maleico		58,8 g	57,3 g			57,2 g			56,1 g
		NaOH		1,92 g	1,87 g			1,87 g			1,83 g
55		Disolución de sulfito sódico (al 10% en agua)		756 g	736 g			734 g			720 g
											734 g

## Monómero A de las Tablas 1-3

- 60 Poliglicol 1 polialquilenglicolmonoviniléter (fórmula (I),  $k = 0, n = 0, m = 11,5$ ; (A-O) corresponde a  $(CH_2CH_2O)$ , masa molar, aprox. 550 g/mol)
- 65 Poliglicol 2 polialquilenglicolmonoviniléter (fórmula (I),  $k = 0, n = 0, m = 24$ ; (A-O) corresponde a  $(CH_2CH_2O)$ , masa molar, aprox. 1100 g/mol)
- Poliglicol 3 polialquilenglicolmonoviniléter (fórmula (I),  $k = 0, n = 0, m = 44,5$ ; (A-O) corresponde a  $(CH_2CH_2O)$ , masa molar, aprox. 2000 g/mol)

## ES 2 353 361 T3

- Poliglicol 4 polialquilenglicolmonoviniléter (fórmula (I),  $k = 0$ ,  $n = 0$ ,  $m = 135,4$ ; (A-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ ), masa molar, aprox. 6000 g/mol
- 5 Poliglicol 5 polialquilenglicolmonoaliléter (fórmula (I),  $k = 1$ ,  $n = 0$ ,  $m = 6,6$ ; (A-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ ), masa molar, aprox. 350 g/mol
- 10 Poliglicol 6 polialquilenglicolmonoaliléter (fórmula (I),  $k = 1$ ,  $n = 0$ ,  $m = 10$ ; (A-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ ), masa molar, aprox. 500 g/mol
- 15 Poliglicol 7 polialquilenglicolmonoaliléter (fórmula (I),  $k = 1$ ,  $n = 0$ ,  $m = 21,4$ ; (A-O) corresponde a  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ ), masa molar, aprox. 1000 g/mol
- 20 Poliglicol 8 polialquilenglicolmonoaliléter (fórmula (I),  $k = 1$ , relación óxido de etileno/óxido de propileno 6:4 (polimerizado estadísticamente), masa molar, aprox. 500 g/mol
- 25 Poliglicol 9 polialquilenglicolmonoaliléter (fórmula (I),  $k = 1$ , relación óxido de etileno (B-O)/óxido de propileno (A-O) 11:4 (copolímero de bloques), masa molar, aprox. 750 g/mol
- 30 Poliglicol 10 polialquilenglicolmonoaliléter (fórmula (I),  $k = 1$ , relación óxido de etileno (B-O)/óxido de propileno (A-O) 20:10 (copolímero de bloques), masa molar, aprox. 1500 g/mol
- 35 Poliglicol 11 polialquilenglicolmonoaliléter (fórmula (I),  $k = 1$ , relación óxido de etileno/óxido de propileno 20:20 (polimerizado estadísticamente), masa molar, aprox. 2100 g/mol.

### 25 *Producción de un preparado de pigmentos*

El pigmento se amasó en agua desionizada, en forma de polvo, granulado o como torta de prensado, junto con los agentes dispersantes y los otros aditivos, y luego se homogeneizó y predispersó con un disolvedor (p. ej. de la razón social VMA-Getzmann GmbH, Tipo AE3-M1) u otro equipo adecuado. La subsiguiente dispersión fina tuvo lugar con ayuda de un molino de perlas (p. ej. con AE3-M1 de VMA Getzmann) u otro grupo de dispersión adecuado, teniendo lugar la molienda con perlas de silicuarcita o perlas de óxido mixto de zirconio del tamaño  $d = 1$  mm bajo enfriamiento hasta la intensidad de color y colorística deseadas. A continuación, la dispersión se ajustó con agua desionizada a la concentración final de pigmentos deseada, los cuerpos de molienda se retiraron y se aisló el preparado de pigmentos.

### 50 *Valoración de un preparado de pigmentos*

La determinación de la intensidad de color y de la tonalidad tuvo lugar según la norma DIN 55986. Para el “ensayo de eliminación por frotamiento”, la pintura de dispersión se aplicó sobre una tarjeta barniz después de mezclarla con la dispersión de pigmentos. A continuación, se continuó frotando con el dedo sobre la parte inferior de la tarjeta barniz. Existía una incompatibilidad si la superficie frotada posteriormente tenía una coloración más intensa que la superficie límitrofe, no tratada posteriormente (el “ensayo de eliminación por frotamiento” se describe en el documento DE 2 638 946). La intensidad de color y las compatibilidades con el medio a colorear se determinaron con una pintura de dispersión para pinturas de exteriores (base de agua, 20% de  $\text{TiO}_2$ ).

Además, se valoró la colorística de una coloración en masa de papel. Para ello, una suspensión de celulosa al 10% se tiñó con el preparado de pigmentos, a partir de ello se produjo un papel sólido mediante secado y prensado y seguidamente se determinaron la intensidad de color y la tonalidad.

Para la determinación de la capacidad de formación de espuma, las dispersiones diluidas con agua hasta 2% se inyectaron mediante una bomba de manguera con una elevada velocidad de flujo de forma continua en un cilindro de vidrio y se valoró la altura de la espuma resultante.

55 La estabilidad a la cizalla de los preparados de pigmentos se determinó floculando con ayuda de resinas de epichlorhidrina catiónicas las partículas de pigmento de la dispersión en una suspensión de celulosa. La cizalla se llevó a cabo con ayuda de un mezclador de cocina usual en el comercio (en este caso Braun MX 32) bajo el ajuste de una velocidad de rotación elevada. Seguidamente, se produjo papel a partir de la pasta y se comparó la intensidad de color de una dispersión sometida a cizalla con la de una dispersión no sometida a cizalla.

La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono-placa (Roto Visco 1) de la razón social Haake a 20°C (cono de titanio:  $\varnothing 60$  mm, 1°), investigándose la dependencia de la viscosidad de la caída de cizalla en un intervalo entre 0 y 200  $\text{s}^{-1}$ . Las viscosidades se midieron a una caída de cizalla de 60  $\text{s}^{-1}$ .

65 Para una valoración de la estabilidad al almacenamiento de las dispersiones, se midió la viscosidad directamente después de la producción del preparado, así como después de almacenamiento durante 4 semanas a 50°C.

## ES 2 353 361 T3

Los preparados de pigmentos descritos en los ejemplos siguientes se produjeron según el procedimiento precedentemente descrito, utilizándose los siguientes componentes en las cantidades indicadas de modo que resulten 100 partes del preparado de pigmentos respectivo. En los siguientes ejemplos, partes significan partes en peso. Es válida la siguiente receta general:

- 5        X partes    de componente (A), pigmento  
Y partes    de componente (B), dispersante correspondiente a la fórmula (I), (II), (III) o (IV), el nº del ejemplo  
10      1 parte      de componente (C), alcoxilato de estearilo (4 moles de óxido de etileno)  
15      10 partes     de componente (E)  
0,2 partes    de componente (F), agente conservante  
resto        componente (G), agua.

20      Las respectivas proporciones de X e Y y el componente (E) están indicadas en las siguientes tablas. IC = intensidad de color, Comp. = componente, P. = pigmento

25      (Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 353 361 T3

Preparado de pigmento nº	Composición	Intensidad de color en dispersión blanca	Ensayo de eliminación por frotamiento	Intensidad de color en el papel	Pérdida de intensidad de color en el ensayo de cizalla	Formación de espuma en el ensayo de espumación	Fluencía de la dispersión	Viscosidad después de la preparación	Estabilidad al almacenamiento
1	50 partes de P. Amarillo 1 (Comp. A); 10 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 13; Comp. E es etilenoglicol	105%	ninguna eliminación por frotamiento	100%	1%	ninguna formación de espuma	muy buena	605 mPas	muy buena
2	50 partes de P. Rojo 3 (Comp. A); 10 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 28; Comp. E es propilenoglicol	100%	escasa eliminación por frotamiento	103%	3%	ninguna formación de espuma	muy buena	628 mPas	Buena
3	50 partes de P. Amarillo 74 (Comp. A); 9 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 27; Comp. E es glicerol	102%	ninguna eliminación por frotamiento	102%	5%	muy escasa formación de espuma	muy buena	133 mPas	muy buena
4	40 partes de P. Rojo 188 (Comp. A); 10,5 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 14; Comp. E es dietilenoglicol	98%	ninguna eliminación por frotamiento	100%	2%	ninguna formación de espuma	buena	465 mPas	muy buena
5	40 partes de P. Naranja 5 (Comp. A); 12 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 29; Comp. E es glicerol	105%	ninguna eliminación por frotamiento	105%	0%	ninguna formación de espuma	muy buena	802 mPas	suficientemente buena
6	40 partes de P. Rojo 170 (Comp. A); 10 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 6; Comp. E es trietilenoglicol	95%	escasa eliminación por frotamiento	102%	1%	ninguna formación de espuma	muy buena	490 mPas	muy buena
7	38 partes de P. Amarillo 151 (Comp. A); 10 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 1;	104%	ninguna eliminación por frotamiento	100%	0%	escasa formación de espuma	muy buena	513 mPas	Buena

# ES 2 353 361 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Comp. E es diglicerol							
Preparado de pigmento nº	Composición	Intensidad de color en dispersión blanca	Ensayo de eliminación por frotamiento	Intensidad de color en el papel	Pérdida de intensidad de color en el ensayo de cizalla	Formación de espuma en el ensayo de espumación	Fluencia de la dispersión
8	70 partes de P. Rojo 101 (Comp. A); 5 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 29; Comp. E es etilenglicol	95%	ninguna eliminación por frotamiento	97%	4%	ninguna formación de espuma	muy buena
9	40 partes de P. Rojo 188 (Comp. A); 12 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 9; Comp. E es etilenglicol	103%	ninguna eliminación por frotamiento	98%	5%	escasa formación de espuma	1864 mPas
10	65 partes de P. Azul 28 (Comp. A); 5 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 7; Comp. E es etilenglicol	99%	ninguna eliminación por frotamiento	94%	2%	ninguna formación de espuma	518 mPa.s
11	40 partes de P. Rojo 9 (Comp. A); 7 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 17; Comp. E es urea	106%	ligera eliminación por frotamiento	102%	0%	ninguna formación de espuma	2461 mPas
12	45 partes de P. Azul 15:1 (Comp. A); 6 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 30; Comp. E es propilenglicol	101%	ninguna eliminación por frotamiento	95%	0%	ninguna formación de espuma	793 mPas
13	42 partes de P. Rojo 12 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 13; Comp. E es $\alpha$ -metil- $\omega$ -hidroxipolietilenglicoléter	104%	ninguna eliminación por frotamiento	99%	2%	ninguna formación de espuma	169 mPas
14	50 partes de P. Azul 15	100%	ninguna	102%	1%	ninguna	678 mPas

ES 2 353 361 T3

Preparado de pigmento nº	Composición	Intensidad de color en dispersión blanca	Ensayo de eliminación por frotamiento	Intensidad de color en el papel	Pérdida de la intensidad de color en el ensayo de cizalla	Formación de espuma en el ensayo de espumación	Fluencia de la dispersión	Viscosidad después de la preparación	formación de espuma
	(Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 16; Comp. E es etilienglicol								
15	40 partes de P. Amarillo 83 (Comp. A); 7 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 22; Comp. E es etilienglicol	106%	ninguna eliminación por frotamiento	103%	5%	ninguna formación de espuma	muy buena	595 mPas	muy buena
16	47 partes de P. Azul 15:3 (Comp. A); 7,5 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 12; Comp. E es etilienglicol	101%	ninguna eliminación por frotamiento	105%	3%	escasa formación de espuma	muy buena	437 mPa.s	Buena
17	35 partes de P. Violeta 19 (Comp. A); 7 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 24; Comp. E es etilienglicol	97%	escasa eliminación por frotamiento	100%	1%	ninguna formación de espuma	muy buena	512 mPas	Buena
18	36 partes de P. Violeta 23 (Comp. A); 12 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 23; Comp. E es glicerol	103%	ninguna eliminación por frotamiento	101%	0%	ninguna formación de espuma	muy buena	284 mPas	muy buena
19	45 partes de P. Rojo 184 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 10; Comp. E es etilienglicol	99%	ninguna eliminación por frotamiento	103%	1%	ninguna formación de espuma	muy buena	152 mPas	muy buena
20	75 partes de P. Verde 17 (Comp. A); 5 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 12; Comp. E es propilienglicol	107%	ninguna eliminación por frotamiento	105%	3%	ninguna formación de espuma	muy buena	615 mPas	Buena
21	65 partes de P. Blanco 6 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 12; Comp. E es propilienglicol	99% de capacidad	ninguna eliminación por frotamiento	-	-	ninguna formación de espuma	muy buena	2144 mPas	Buena

# ES 2 353 361 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	de Comp. B del Ejemplo de síntesis 1; Comp. E es propileniglico	de aclaramiento relativa en pintura de dispersión negra	frotamiento		espuma		
Preparado de pigmento nº	Composición	Intensidad de color en dispersión blanca	Ensayo de eliminación por frotamiento	Intensidad de color en el papel	Pérdida de la intensidad de color en el ensayo de cizalla	Formación de espuma en el ensayo de espumación	Viscosidad después de la preparación
22	40 partes de P. Naranja 36 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 21; Comp. E es etileniglico	101%	ninguna eliminación por frotamiento	102%	3%	ninguna formación de espuma	477 mPas
23	40 partes de P. Negro 7 (Comp. A); 6 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 2; Comp. E es polietileniglico	102%	ninguna eliminación por frotamiento	101%	2%	ninguna formación de espuma	muy buena
24	42 partes de P. Marrón 41 (Comp. A); 9 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 8; Comp. E es etileniglico	90%	ligera eliminación por frotamiento	97%	6%	ninguna formación de espuma	210 mPa.s
25	70 partes de P. Verde 50 (Comp. A); 6 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 20; Comp. E es $\epsilon$ -caprolactama	103%	ninguna eliminación por frotamiento	104%	1%	ninguna formación de espuma	591 mPas
26	41 partes de P. Violeta 32 (Comp. A); 7 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 18; Comp. E es pol(alcohol vinílico)	100%	escasa eliminación por frotamiento	106%	3%	ninguna formación de espuma	2018 mPas
27	65 partes de P. Amarillo 184 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 13; Comp. E es dietileniglico	108%	ninguna eliminación por frotamiento	105%	5%	ninguna formación de espuma	1824 mPas
28	45 partes de P. Rojo	102%	escasa	90%	4%	ninguna muy buena	615 mPas

# ES 2 353 361 T3

Preparado de pigmento nº	Composición	Intensidad de color en dispersión blanca	Ensayo de eliminación por frotamiento	Intensidad de color en el papel	Pérdida de la intensidad de color en el ensayo de cizalla	Formación de espuma en el ensayo de espumación	Fluencia de la dispersión	Viscosidad después de la preparación	Estabilidad al almacenamiento
29	40 partes de P. Amarillo 154 (Comp. A); 10 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 1; Comp. E es etilenglicol	107%	ninguna eliminación por frotamiento	108%	4%	ninguna formación de espuma	muy buena	236 mPas	muy buena
30	40 partes de P. Rojo 5 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 15; Comp. E es etilenglicol	97%	acusado eliminación por frotamiento	92%	6%	ninguna formación de espuma	buena	639 mPa.s	Mediana
31	50 partes de P. Rojo 112 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 26; Comp. E es butilglicol	100%	ninguna eliminación por frotamiento	105%	0%	ninguna formación de espuma	muy buena	355 mPas	muy buena
32	38 partes de P. Rojo 122 (Comp. A); 11 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 16; Comp. E es etilenglicol	99%	ninguna eliminación por frotamiento	104%	1%	ninguna formación de espuma	buena	2018 mPas	Buena
33	50 partes de P. Rojo 254 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 3; Comp. E es poliglicerol	110%	ninguna eliminación por frotamiento	107%	6%	ninguna formación de espuma	muy buena	468 mPas	muy buena
34	40 partes de P. Rojo 168 (Comp. A); 9 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 5; Comp. E es dietilenglicol	100%	ninguna eliminación por frotamiento	101%	1%	escasa formación de espuma	muy buena	403 mPas	muy buena
35	45 partes de P. Verde 7	96%	ninguna	102%	3%	ninguna	muy buena	569 mPas	muy buena

# ES 2 353 361 T3

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

65

	(Comp. A): 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 30; Comp. E es etilenglicol	eliminación por frotamiento		formación de espuma	
--	--	-----------------------------	--	---------------------	--

Preparado de pigmento nº	Composición	Intensidad de color en dispersión blanca	Ensayo de eliminación por frotamiento	Intensidad de color en el papel	Pérdida de la intensidad de color en el ensayo de cizalla	Formación de espuma en el ensayo de espumación	Fluencia de la dispersión	Viscosidad después de la preparación	Estabilidad al almacenamiento
36	48 partes de P. Amarillo 97 (Comp. A); 10 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 20; Comp. E es diglicerol	103%	ninguna eliminación por frotamiento	95%	4%	ninguna formación de espuma	muy buena	480 mPas	Buena
37	40 partes de P. Marrón 25 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 7; Comp. E es etilenglicol	100%	escasa eliminación por frotamiento	102%	0%	ninguna formación de espuma	buena	662 mPas	Buena
38	40 partes de P. Negro 11 (Comp. A); 5 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 16; Comp. E es etilenglicol	93%	eliminación por frotamiento	101%	2%	ninguna formación de espuma	buena	1530 mPas	Buena
39	72 partes de P. Blanco 18 (Comp. A); 7,5 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 5; Comp. E es etilenglicol	103% de capacidad de aclaramiento relativa en pintura de dispersión negra	ligera eliminación por frotamiento	-	-	ninguna formación de espuma	muy buena	1750 mPas	muy buena
40	50 partes de P. Rojo 53:1 (Comp. A); 7 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 26; Comp. E es etilenglicol	101%	ninguna eliminación por frotamiento	103%	2%	ninguna formación de espuma	muy buena	648 mPas	muy buena
41	50 partes de P. Rojo 266 (Comp. A); 8,5	106%	ninguna eliminación por	100%	7%	ninguna formación de	muy buena	415 mPas	muy buena

# ES 2 353 361 T3

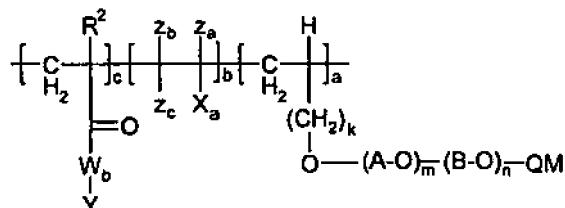
Preparado de pigmento nº	Partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 20; Comp. E es etilenglicol	frotamiento		espuma		Viscosidad después de la preparación	Estabilidad al almacenamiento
		96%	105%	3%	ninguna formación de espuma		
42	40 partes de P. Naranja 13 (Comp. A); 7 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 17; Comp. E es etilenglicol	ninguna eliminación por frotamiento			ninguna formación de espuma	598 mPas	suficientemente buena
43	Composición Intensidad de color en dispersión blanca	Ensayo de eliminación por frotamiento	Intensidad de color en el papel	Pérdida de la intensidad de color en el ensayo de cizalla	Formación de espuma en el ensayo de espumación	Fluencia de la dispersión	Viscosidad después de la preparación
43	40 partes de P. Rojo 210 (Comp. A); 10 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 4; Comp. E es trietilenglicol	103% ninguna eliminación por frotamiento	102%	0%	escasa formación de espuma	muy buena	608 mPas
44	40 partes de P. Amarillo 14 (Comp. A); 8 partes de Comp. B del Ejemplo de síntesis 11; Comp. E es glicerol	99% ninguna eliminación por frotamiento	94%	5%	ninguna formación de espuma	muy buena	164 mPa.s

## REIVINDICACIONES

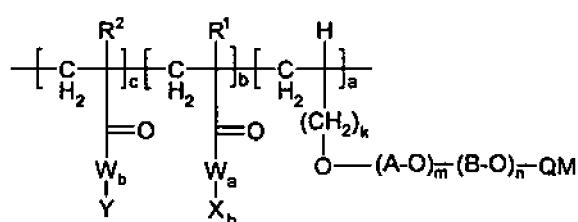
1. Preparado acuoso de pigmentos, que contiene

5 (A) al menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,

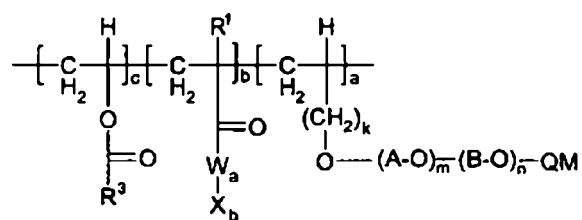
(B) un agente dispersante de la fórmula (I), (II), (III) o (IV) o mezclas de los agentes dispersantes de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV)



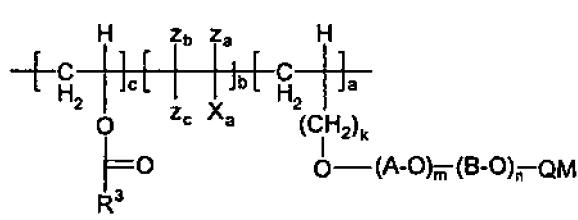
(I)



(II)



(III)



(IV)

50 en donde los índices a, b y c indican la relación molar del monómero respectivo:

65 a = 0,01 a 0,8;

b = 0,001 a 0,8;

c = 0,001 a 0,8;

# ES 2 353 361 T3

en donde la suma de  $a + b + c$  es igual a 1,

A representa alquíleno  $C_2$  a  $C_4$  y

5 B representa un alquíleno  $C_2$  a  $C_4$  diferente de A,

k corresponde al número 0 ó 1,

10 m es un número de 0 a 500;

n es un número de 0 a 500;

en donde la suma de  $m + n$  es igual a 1 hasta 1000;

15  $X_a$  representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,

$Z_a$  representa H o alquilo ( $C_1-C_4$ ),

20  $Z_b$  representa H o alquilo ( $C_1-C_4$ ),

$Z_c$  representa H o alquilo ( $C_1-C_4$ );

$R^1$  representa hidrógeno o metilo,

25  $X_b$  representa un radical aromático o aralifático con 3 a 30 átomos de C que eventualmente contiene uno o varios de los heteroátomos N, O y S,

$W_a$  representa oxígeno o el grupo NH,

30  $R^2$  representa hidrógeno o metilo,

$R^3$  es un radical del ácido láurico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido pivalínico, ácido neohexanoico, ácido neoheptanoico, ácido neo-octanoico, ácido neononanoico y ácido neodecanoico,

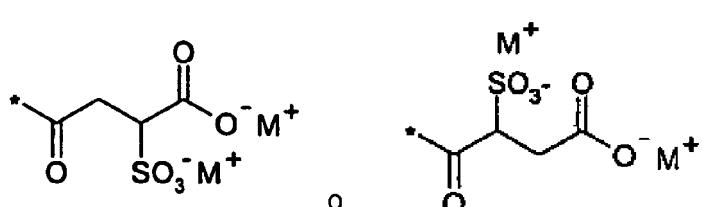
35  $Y$  representa un radical hidrocarbonado alifático con 1 a 30 átomos de C, que es lineal o ramificado o que también puede ser cíclico y puede contener los heteroátomos O, N y/o S y también puede estar insaturado,

$W_b$  representa oxígeno o el grupo NH;

40  $Q$  representa  $SO_3$ ,  $CH_2COO$ ,  $PO_3M$ ;

o  $QM$  significa:

45



en donde

60 M representa H, un catión de metal monovalente, un catión de metal divalente,  $NH_4^+$ , un ion amonio secundario, terciario o cuaternario, o una combinación de los mismos, o representa equivalentes de iones de metales divalentes, trivalentes o polivalentes;

(C) eventualmente humectantes,

65 (D) eventualmente otros tensioactivos y/o agentes dispersantes,

(E) eventualmente uno o varios disolventes orgánicos y/o una o varias sustancias hidrótropas;

## ES 2 353 361 T3

- (F) eventualmente otros aditivos habituales para la preparación de dispersiones acuosas de pigmentos, y  
(G) agua.

- 5 2. Preparado de pigmentos según la reivindicación 1, que contiene 5 a 80% en peso, del componente (A).  
3. Preparado de pigmentos según la reivindicación 1 ó 2, que contiene 0,1 a 30% en peso del componente (B).  
10 4. Preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por la siguiente composición de los componentes (A) a (G):

- (A) 5 a 80% en peso,  
15 (B) 0,1 a 30% en peso,  
(C) 0 a 10% en peso,  
(D) 0 a 20% en peso,  
20 (E) 0 a 30% en peso,  
(F) 0 a 20% en peso,  
25 (G) 1 a 90% en peso de agua,

en cada caso referidos al peso total del preparado de pigmentos.

- 30 5. Preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por la siguiente composición de los componentes (A) a (G):

- (A) 10 a 70% en peso,  
35 (B) 2 a 15% en peso,  
(C) 0,1 a 5% en peso,  
(D) 1 a 10% en peso,  
40 (E) 5 a 20% en peso,  
(F) 0,1 a 5% en peso,  
45 (G) 10 a 70% en peso de agua,

en cada caso referidos al peso total de preparado de pigmentos.

- 50 6. Preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el pigmento orgánico del componente (A) es un pigmento monoazoo, disazo, azo con barnices, del  $\beta$ -naftol, del naftol AS, de bencimidazolona, de condensación disazo, azo y complejos de metales o un pigmento policíclico del grupo de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrololpirrol, o negros de carbono.

- 55 7. Preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque en el componente (B) las unidades de óxido de alquíleno  $(A-O)_m$  y  $(B-O)_n$  están dispuestas a modo de bloque.

- 60 8. Procedimiento para la producción de un preparado de pigmentos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el componente (A) se dispersa en forma de polvo, granulado o torta de prensado acuosa, en presencia de agua (G) así como de los componentes (B) y, eventualmente, (C) y (D), a continuación se aporta por mezcladura eventualmente agua (G), así como, eventualmente, uno o varios de los componentes (E) y (F) y, eventualmente, la dispersión de pigmentos acuosa obtenida se diluye con agua (G); o los componentes (B) y, eventualmente, uno o varios de los componentes (C), (D), (E) y (F) se mezclan primero y se homogeneizan, después se incorpora mediante agitación en la mezcla preparada el componente (A), amasándose y predispersándose el componente (A).

- 65 9. Uso de un preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, para la pigmentación de pinturas acuosas, pinturas de dispersión y barnices, barnices diluibles en agua, pinturas para papeles de pared,

## ES 2 353 361 T3

pinturas y tintas de imprenta, para la coloración de papel y pasta de papel, para la coloración en masa de papel, para la producción de papel y para la coloración de cartonajes y materiales textiles.

10. Uso de un preparado de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, para la pigmentación de
- 5 materiales fibrosos naturales y sintéticos, fibras de celulosa, coloración de estratificados, así como para la producción de tintas de imprenta, tintas de chorro, toners electrofotográficos, barnices en polvo, filtros de color, tintas electrónicas y “papel electrónico”, filtro de color, sistemas para la protección de la madera, tinción para hilados de viscosa, tripas para embutidos, semillas, abonos, botellas de vidrio, así como para la coloración en masa de tejas, para la coloración de enlucidos, hormigón, nogalinas, minas para lápices de colores, rotuladores, ceras, parafinas, tinta china, pastas para bolígrafos, tizas, detergentes y agentes de limpieza, agentes para el cuidado del calzado, productos de látex, agentes abrasivos, así como para la tinción de materiales sintéticos.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65