



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 315 915**

(51) Int. Cl.:

C09D 17/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05789365 .3**

(96) Fecha de presentación : **29.09.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1805270**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

(54) Título: **Preparaciones acuosas de pigmentos basadas en oligoésteres, su elaboración y uso.**

(30) Prioridad: **22.10.2004 DE 10 2004 051 455**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

(73) Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Brünigstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

(72) Inventor/es: **Fechner, Björn;**
Lang, Frank-Peter;
Lerch, Alexander;
Bechtold, Uwe y
Ahrens, Hendrik

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

ES 2 315 915 T3

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

DESCRIPCIÓN

Preparaciones acuosas de pigmentos basadas en oligoésteres, su elaboración y uso.

5 El objeto de la presente invención son preparaciones y/o dispersiones acuosas de pigmentos basadas en oligoésteres, un procedimiento para su elaboración y su uso para dar color a materiales naturales y sintéticos, en particular a todo tipo de pinturas, pinturas dispersantes y esmaltes acuosos.

10 En las aplicaciones antes mencionadas se usan actualmente con frecuencia preparaciones acuosas de pigmentos para la coloración. Tales preparaciones se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0735109, WO 03/006556 o EP 1049745. En la elaboración de las preparaciones se usan dispersantes que estabilizan física y finamente las partículas de pigmento en un medio acuoso. Generalmente se usan dispersantes aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos con carácter tensioactivo, dado el caso también en forma macromolecular. Entre los dispersantes usados con más frecuencia se cuentan compuestos de alquilarilo, sus productos de oxalquilación y sulfonación o fosfatación, asimismo dispersantes del grupo de las novolacas o de los derivados de ácidos grasos oxalquilados, así como dispersantes poliméricos compuestos por copolímeros de estireno y ácido acrílico o metacrílico y/o sus ésteres. Además de los agentes tensioactivos o dispersantes, las preparaciones de pigmentos convencionales generalmente también contienen diferentes aditivos, tales como agentes humectantes, espesantes, conservantes, estabilizadores de la viscosidad, cargas y agentes de retención. Los agentes de retención, denominados con frecuencia también protectores frente a la desecación, se encargan de que el producto no se seque o comience a secarse ya antes del uso. Para este fin se usan a menudo compuestos higroscópicos de bajo peso molecular, tales como glicoles y glicerol, o polímeros no volátiles de alto peso molecular, tales como polioléteres (poliglicoles).

25 Los dispersantes y aditivos para la elaboración de dispersiones con un alto contenido en pigmentos deben seleccionarse cuidadosamente para que se cumplan las propiedades necesarias, que se pueden dividir en los siguientes tres aspectos principales:

30 1) Para lograr poderes colorantes elevados y tonalidades exactamente definidas junto con una viscosidad baja, las partículas de pigmento deben estar perfectamente estabilizadas en la dispersión mediante los dispersantes y aditivos. Ni durante el proceso de dispersión ni durante el almacenamiento deben producirse fenómenos de floculación, reaglomeraciones o sedimentaciones. De lo contrario, estos fenómenos generarían alteraciones en la viscosidad de la preparación y, tras la incorporación en el medio de aplicación, alteraciones en la tonalidad y pérdidas del poder colorante, de la capacidad cubridora, del brillo, de la homogeneidad y de la brillantez, así como tonalidades poco reproducibles, tendencias al escurecimiento en los materiales teñidos y una disminución de la resistencia al secado o desecado.

40 2) A ser posible, las preparaciones de pigmentos deben ser compatibles con un gran número de medios de aplicación, por lo que los dispersantes y aditivos deben ser compatibles con estos sistemas. Deberían ser, por decirlo así, "universalmente compatibles". Si la compatibilidad no es suficiente se producen floculación, reaglomeración o picaduras durante la incorporación de la preparación de pigmentos al medio de aplicación. Estos fenómenos se observan en parte directamente a causa de una separación de fases inicial, otras veces la incompatibilidad sólo se hace visible mediante ensayos adecuados, por ejemplo mediante el ensayo de resistencia al roce. En el ensayo de resistencia al roce el barniz o la pintura dispersante, una vez mezclado con la dispersión de pigmentos, se aplica sobre una superficie, por ejemplo sobre una cartilla de barnices. A continuación, el pigmento floculado se puede redispersar parcialmente con un pincel o frotando con el dedo. El área frotada presenta entonces una coloración más intensa que el área adyacente no tratada. El ensayo de resistencia al roce es un procedimiento de ensayo sencillo pero eficaz para la valoración de la resistencia de las dispersiones de pigmentos a la floculación.

50 3) Las preparaciones de pigmentos deben ser impecables desde el punto de vista ecotoxicológico y elaborarse con dispersantes biodegradables.

55 Se conocen numerosas preparaciones acuosas de pigmentos que cumplen el aspecto 1), por ejemplo de los documentos EP 0542052, EP 0735109, WO 03/006556, EP 1049745, DE 10135140. Poseen poderes colorantes elevados y tonalidades definidas junto con una viscosidad baja, lo que presupone una buena estabilización de las partículas de pigmento en la dispersión. Ni durante el proceso de dispersión ni tampoco durante el almacenamiento se producen, o sólo muy ligeramente, fenómenos de floculación, reaglomeraciones o sedimentaciones. Sin embargo, estas dispersiones de pigmentos no cumplen el aspecto 2) puesto que no son compatibles con un gran número de dispersiones blancas diferentes. Así, generalmente se pueden mezclar con una buena compatibilidad con dos o tres dispersiones blancas diferentes, pero con las demás dispersiones blancas existe una incompatibilidad que en todos los casos se puede demostrar claramente mediante el ensayo de resistencia al roce. Con frecuencia la incompatibilidad también se puede observar en al menos una dispersión blanca ensayada por una inmiscibilidad o una separación de fases muy pronunciada que normalmente comienza inmediatamente después del mezclado de la preparación de pigmentos con la dispersión blanca. La incompatibilidad de estas dispersiones de pigmentos con un gran número de dispersiones blancas diferentes conlleva muchos inconvenientes desde el punto de vista de la técnica de aplicación.

65 Por lo tanto, existe una demanda de preparaciones acuosas de pigmentos que no presenten los inconvenientes antes mencionados y cumplan los aspectos 1) y 2), y que se puedan elaborar además con dispersantes biodegradables y, por consiguiente, cumplan también el aspecto 3). Por lo tanto, la presente invención se propuso el objetivo de pro-

porcionar dispersiones acuosas de pigmentos que fueran compatibles con el mayor número posible de dispersiones blancas y de barnices y que, por consiguiente, presentaran una cierta "compatibilidad universal". Debe existir una muy buena compatibilidad de las dispersiones blancas con, en especial, dispersantes de silicona, de PU, alquídicos o acrílicos. No debe observarse incompatibilidad alguna reflejada en una separación de fases inicial o en diferencias del poder colorante en el ensayo de resistencia al roce. Las dispersiones acuosas de pigmentos deben presentar asimismo poderes colorantes elevados y tonalidades definidas junto con una viscosidad baja. No deben producirse fenómenos de floculación, reaglomeraciones o sedimentaciones durante el proceso de dispersión, el almacenamiento y la incorporación en la dispersión blanca. Las preparaciones de pigmentos deben poseer además una buena estabilidad al secado y desecado y una buena resistencia al roce y a la abrasión.

Sorprendentemente se ha descubierto que determinados oligo- o poliésteres no iónicos hidrosolubles o dispersables en agua son adecuados como dispersantes para pigmentos y presentan una buena compatibilidad con muchas dispersiones blancas y barnices, de modo que cumplen el objetivo antes indicado. Son inocuos desde el punto de vista ecotoxicológico y biodegradables.

Hasta ahora no se han usado tales oligo- o poliésteres no iónicos como dispersantes para preparaciones acuosas de pigmentos. El documento US 5973026 describe como poliéster el copoli(tereftalato de 1,2-propileno-dietileno)-copoli(sulfoisofталato sódico)-dicarboxilato iónico, que sólo se usa para la elaboración de tintas para la impresión por inyección de tinta. Este polímero, sin embargo, no dispone de unidades estructurales de polialquilenglicol y metilpolialquilenglicol en el poliéster, las cuales se describen en la presente invención y son esenciales para la estabilización estérica de la dispersión de modo que ésta sea estable a la floculación y compatible con muchos medios de aplicación.

En el documento JP 2003096170 se indican poliésteres iónicos formados por la sal sódica de sulfoisofталato de 5-metilo y hexahidrotereftalato de bis(1-hidroxietilo) que son adecuados como dispersantes para la elaboración de pigmentos orgánicos. Estos polímeros tampoco disponen de unidades estructurales de polialquilenglicol y metilpolialquilenglicol en el poliéster.

En el documento JP 1-141968 se dan a conocer poliésteres aromático-alifáticos como dispersantes. Estos polímeros sólo disponen de enlaces éster entre las unidades estructurales pero no de unidades estructurales de polialquilenglicol y metilpolialquilenglicol en la molécula. El inconveniente de estos enlaces éster alifáticos reside en que en solución acuosa están expuestos a una disociación hidrolítica, por lo que presentan una vida corta y reducen claramente la estabilidad de la preparación de pigmentos al almacenamiento.

Los oligo- o poliésteres no iónicos usados en la presente invención sólo se han usado hasta ahora en la química textil en el caso del acabado textil (finishing) para la hidrofiliización, para mejorar el transporte de humedad, para mejorar la eliminación de suciedad hidrófoba, como, por ejemplo, grasas y aceites, en el lavado y para mejorar el comportamiento antiestático de los tejidos de poliéster. También se conoce su uso como los denominados polímeros de eliminación de suciedad en agentes de lavado y de limpieza para productos textiles. También en este caso sirven para mejorar el desprendimiento de la suciedad de fibras sintéticas, en especial de tejidos de poliéster y de mezcla de poliéster. En los siguientes documentos se describen ejemplos de oligo- o poliésteres hidrosolubles o dispersables en agua: US 3,712,873, US 3,959,230, EP 0442101, DE 4403866, EP 253567, EP 357280, DE 19522431, EP 0964015 y US 6,153,723.

Los oligo- o poliésteres hidrosolubles o dispersables en agua son policondensados basados en ácidos dicarboxílicos aromáticos y componentes glicólicos que poseen dos o más grupos hidroxilo.

El objeto de la presente invención son preparaciones acuosas de pigmentos que contienen

(A) entre 5 y 80% en peso, preferentemente entre 20 y 70% en peso, de al menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,

(B) entre 0,1 y 30% en peso, preferentemente entre 1 y 15% en peso, de al menos un oligo- o poliéster no iónico hidrosoluble o dispersable en agua que se puede obtener por policondensación de componentes de ácido dicarboxílico y glicólicos y que comprende

- I) entre 10 y 50% en peso, preferentemente entre 15 y 30% en peso, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres o anhídridos;
- II) entre 2 y 50% en peso, preferentemente entre 5 y 45% en peso, de alquilen-C₂-C₈-dioles,
- III) entre 3 y 80% en peso, preferentemente entre 5 y 75% en peso, de poli(alquilen C₁-C₄)glicoles y/o metilpoli(alquilen C₂-C₄)glicoles,
- IV) entre 0 y 10% en peso de un producto de adición hidrosoluble de óxido de alquilen a alcoholes C₁-C₂₄, a alquil-C₆-C₁₈-fenoles o a alquil-C₈-C₂₄-aminas y
- V) entre 0 y 10% en peso de uno o varios polioles, en cada caso respecto al peso total del oligo- o poliéster;

ES 2 315 915 T3

(C) entre 0 y 30% en peso, preferentemente entre 0,1 y 15% en peso, de dispersantes y agentes tensioactivos habituales para la elaboración de dispersiones acuosas de pigmentos,

5 (D) entre 0 y 50% en peso, preferentemente entre 0,1 y 20% en peso, de otros aditivos habituales para la elaboración de dispersiones acuosas de pigmentos y

(E) entre 5 y 90% en peso, preferentemente entre 5 y 78,8% en peso, de agua,

en cada caso respecto al peso total de la preparación de pigmentos.

10

En el caso de que estén presentes uno o varios componentes (C) y (D), su concentración mínima asciende independiente y convenientemente a al menos 0,01% en peso, preferentemente a al menos 0,1% en peso, respecto al peso total de la preparación de pigmentos. Lo mismo es válido para el oligo- o poliéster: En el caso de que estén presentes uno o varios componentes (IV) y (V), su concentración mínima asciende independiente y convenientemente a al menos 15 0,01% en peso, preferentemente a al menos 0,1% en peso, respecto al peso total del oligo- o poliéster.

El componente (A) de la preparación de pigmentos de acuerdo con la invención es un pigmento orgánico o inorgánico de partículas finas o una mezcla de diferentes pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El componente (A) también puede ser un sólido insoluble en determinados disolventes que presenta en éstos un carácter de pigmento. Los 20 pigmentos se pueden usar tanto en forma de polvo seco como en forma de torta húmeda acuosa.

Como pigmentos orgánicos se consideran pigmentos monoazoicos, diazoicos, azoicos lacados, de β -naftol, naftol AS, benzimidazolona, diazocondensados, complejos azoicos metálicos y pigmentos policíclicos, como, por ejemplo, 25 pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinofthalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrololpirrol, o un negro de humo ácido o alcalino del grupo de los negros de horno y negros de gas.

De los pigmentos orgánicos mencionados son especialmente adecuados aquéllos que presentan partículas lo más finas posibles para la elaboración de las preparaciones, en los que preferentemente el 95% y con especial preferencia 30 el 99% de las partículas de pigmento posee un tamaño de partícula ≤ 500 nm. La morfología de las partículas de pigmento puede variar considerablemente dependiendo del pigmento usado, por lo que también el comportamiento de la viscosidad de las preparaciones de pigmentos puede ser muy variable dependiendo de la forma de las partículas. Para obtener un comportamiento newtoniano ideal de la viscosidad en las preparaciones, las partículas deben poseer preferentemente una forma esférica o cúbica (con vértices aplanados).

35

Como selección ejemplar de pigmentos orgánicos especialmente preferidos son de mencionar los pigmentos de negro de humo, como, por ejemplo, negros de gas o de horno; los pigmentos monoazoicos y diazoicos, en especial los pigmentos con 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, 40 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 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; los pigmentos de β -naftol y naftol AS, en especial los pigmentos con 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; los pigmentos azoicos lacados y complejos azoicos metálicos, en especial 50 los pigmentos con 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; los pigmentos de benzimidazolona, en especial los pigmentos con 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 pigmentos marrón 25; los pigmentos de isoindolinona e isoindolina, en especial los pigmentos con índice de color pigmento amarillo 139 o pigmento amarillo 173; los pigmentos de ftalocianina, en especial los pigmentos con 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; los pigmentos de antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, indantrona, perileno, perinona y tioindigo, en especial los pigmentos 60 con 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; los pigmentos de triarilcarbonio, en especial los pigmentos con índice de color pigmento rojo 169, pigmento azul 56 o pigmento azul 61; los pigmentos de dicetopirrololpirrol, en especial los pigmentos con 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.

65

Los pigmentos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, dióxidos de titanio, sulfuros de cinc, óxidos de cinc, óxidos de hierro, óxidos de ferromanganeso, óxidos de cromo, ultramarino, óxidos de titanio antimonio níquel o

ES 2 315 915 T3

cromo, óxidos de cobalto, óxidos mixtos de cobalto y aluminio, pigmentos de fase mixta de rutilo, sulfuros de tierras raras, vanadatos de bismuto, así como pigmentos rebajados.

El pigmento orgánico se combina preferentemente con negro de humo y/o dióxido de titanio.

Asimismo son adecuados los colorantes lacados, tales como las lacas de Ca, Mg, Al de colorantes con contenido en grupos ácido sulfónico y/o ácido carboxílico.

En lugar de las dispersiones de pigmentos también se pueden preparar dispersiones que como sólidos contienen, por ejemplo, menas naturales de partículas finas, minerales, sales poco solubles o insolubles, partículas de cera o de plástico, colorantes, agentes protectores de plantas y parasiticidas, absorbentes de UV, blanqueadores ópticos y estabilizadores de la polimerización.

En el caso del componente (B) se trata de oligo- o poliésteres no iónicos hidrosolubles o dispersables en agua que pueden estar basados en los siguientes monómeros:

Como componente de ácido dicarboxílico se usan ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácidos difenildicarboxílicos, ácidos naftalenodicarboxílicos, ácido trimelítico o ácido trimesínico.

Se pueden usar adicionalmente ácidos monocarboxílicos aromáticos y alifáticos para regular el peso molecular. Entre los aromáticos se encuentran, por ejemplo, el ácido benzoico y sus derivados o, m y p, por ejemplo el ácido toluico, el ácido clorobenzoico, el ácido bromobenzoico, el ácido nitrobenzoico y el ácido hidroxibenzoico. También se pueden usar ácidos monocarboxílicos aromáticos polinucleares, tales como el ácido α -naftoico o el ácido β -naftoico. Entre los alifáticos se encuentran los ácidos monohidroximonocarboxílicos, en especial el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido ω -hidroxiesteárico y el ácido ω -hidroxicaproico. Todos los ácidos carboxílicos antes mencionados también se pueden usar para la policondensación en forma de sus ésteres o anhídridos. Ejemplos de ellos son el tereftalato de dimetilo, el tereftalato de dietilo y el anhídrido del ácido ftálico.

Como componentes glicólicos se consideran las clases de compuestos indicados bajo II), III), IV) y V).

Ejemplos de II) son etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, pentanodioles, hexanodioles, 3-metoxi-1,2-propilenglicol.

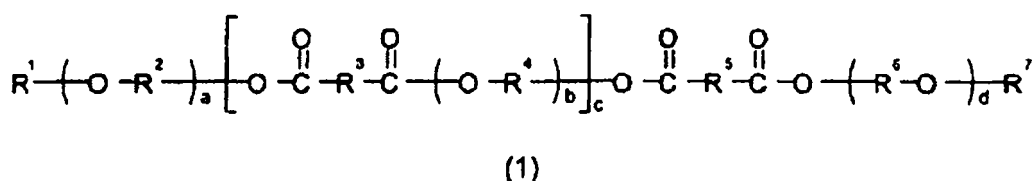
Los polialquilenglicoles según III) derivan de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de n-butileno u óxido de isobutileno. En este caso puede tratarse de homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de los óxidos de alquileo mencionados. En el caso de los copolímeros puede tratarse de copolímeros de bloque, de copolímeros estadísticos o de copolímeros alternados. Preferentemente se usa etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol o sus copolímeros de bloque.

Se pueden usar metilpolietilenglicoles como compuestos monofuncionales para regular el peso molecular de los oligo- o poliésteres.

Los productos de adición de óxido de alquileo según IV) son, en particular, productos de adición hidrosolubles de, preferentemente, 5 a 80 moles de óxido de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, a 1 mol de alcoholes C_1 a C_{24} , alquil- $(C_6$ a $C_{18})$ -fenoles o alquil- $(C_8$ a $C_{24})$ -aminas.

Los alcoholes polifuncionales (polioles) según V) presentan preferentemente entre 3 y 6 grupos OH y son, en particular, glicerol, pentaeritritol, oligogliceroles, trimetiletano, trimetilolpropano, 1,2,3-hexanotriol, sorbita, manita. También se pueden usar productos de adición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno a los alcoholes polifuncionales mencionados.

Los oligo- y poliésteres que se pueden usar de acuerdo con la invención como componente (B) presentan preferentemente la siguiente estructura:



en la que

R^1 y R^7 significan un resto alquilo C_1 - C_{18} lineal o ramificado,

ES 2 315 915 T3

R^2 , R^4 , R^6 significan independientemente restos alquileo C_1 - C_8 , por ejemplo etileno, propileno, butileno y/o cicloalquileo, por ejemplo restos 1,4-ciclohexileno o 1,4-dimetilenciclohexileno, así como sus mezclas,

R^3 y R^5 significan arileno o alcarileno, como, por ejemplo, 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, 1,2-fenileno, 1,8-naftileno, 1,4-naftileno, 2,2'-bifenileno, 4,4'-bifenileno y sus mezclas,

a, b y d significan respectivamente un número de 1 a 200, siendo la suma de a, b y d al menos 5;

c es un número de 1 a 20.

Se prefieren los oligo- y poliésteres de fórmula (1) en la que significan

R^1 y R^7 metilo y/o etilo,

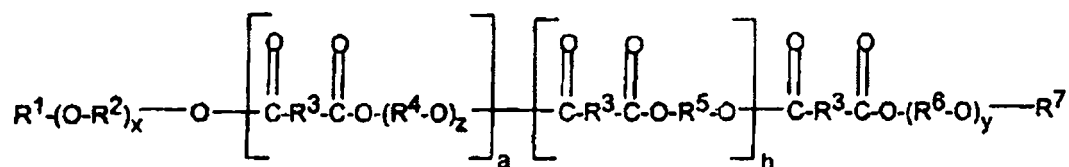
R^2 , R^4 , R^6 etileno, 1,2-propileno o sus mezclas,

R^3 y R^5 1,4-fenileno y 1,3-fenileno,

a, b y d un número de 1 a 100, siendo la suma de a, b y d al menos 5;

c un número de 1 a 10.

Asimismo son oligo- o poliésteres preferidos los de fórmula (2)



(2)

en la que

R^1 y R^7 significan un resto alquilo C_1 - C_{18} lineal o ramificado,

R^2 y R^6 son etileno,

R^3 es 1,4-fenileno o 1,3-fenileno,

R^4 es etileno,

R^5 es etileno, 1,2-propileno o una combinación de ellos,

x e y significan independientemente un número de 1 a 500,

z significa un número de 10 a 140,

a significa un número de 1 a 12,

b significa un número de 7 a 40, siendo a + b al menos igual a 11.

Con especial preferencia significan en la fórmula (2) independientemente

R^1 y R^7 un resto alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado,

R^2 y R^6 etileno,

R^3 1,4-fenileno o 1,3-fenileno,

R^4 etileno,

ES 2 315 915 T3

R⁵ etileno, 1,2-propileno o una combinación de ellos,

x e y independientemente un número de 3 a 45,

5 z un número de 18 a 70,

a un número de 2 a 5,

b un número de 8 a 12, a + b un número de 12 a 17.

10

Los oligo- y poliésteres descritos para el componente (B) son completamente biodegradables. Según los procedimientos de ensayo OECD se descomponen en su mayor parte al cabo del tiempo correspondiente.

15

Como componente (C) de las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención sirven los dispersantes y agentes tensioactivos habituales, adecuados para la elaboración de dispersiones acuosas de pigmentos, o mezclas de estas sustancias. Habitualmente se usan compuestos tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos. Entre ellos han resultado especialmente útiles los dispersantes que poseen una o varias cadenas hidrocarbonadas de cadena media o larga, en parte también los que disponen de grupos cíclicos aromáticos. En este lugar se proporciona sólo una selección de los numerosos compuestos sin limitar la aplicabilidad de los compuestos de acuerdo con la invención a estos ejemplos. Son ejemplos los sulfatos de alquilo, como, por ejemplo, sulfato de laurilo, sulfato de estearilo o sulfato de octadecilo, los sulfonatos de alquilo primarios, como, por ejemplo, sulfonato de dodecilo, y los sulfonatos de alquilo secundarios, en especial la sal sódica de alcano-(C₁₃-C₁₇)-sulfonatos, los fosfatos de alquilo, los bencenosulfonatos de alquilo, como, por ejemplo, el ácido dodecibencenosulfónico, así como todas las sales de estos compuestos. Asimismo es adecuada la lecitina de soja o se usan productos de condensación de ácido graso y taurina o ácido hidroxietanosulfónico, así como productos de alcoxilación de alquilfenoles, ésteres de colofonia con aceite de ricino, alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos y amidas de ácidos grasos; estos productos de alcoxilación pueden estar dotados asimismo de grupos terminales iónicos, por ejemplo en forma de semiésteres del ácido sulfosuccínico o también en forma de ésteres del ácido sulfónico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, así como sus sales, los sulfonatos, sulfatos o fosfatos. También son adecuados los compuestos de adición oxalquilados que se obtienen por reacción de poliepóxidos con aminas o de bisfenol-A o derivados del bisfenol-A con aminas y, de forma similar, los derivados de urea.

25

30

35

40

45

Igualmente son adecuados los productos de reacción de alquilfenoles sustituidos y no sustituidos de cadena larga o corta, así como de sus derivados poliméricos, por ejemplo los productos de condensación con formaldehído, las novolacas. Son de mencionar también los condensados de estireno/fenol alcoxilados no iónicos que se obtienen por adición de estirenos, dado el caso sustituidos, a fenoles, dado el caso sustituidos, y por reacción con óxido de etileno y/u óxido de propileno, asimismo sus derivados modificados iónicamente, por ejemplo en forma de ésteres del ácido sulfónico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, así como sus sales, los sulfonatos, sulfatos o fosfatos. Asimismo son adecuados como compuestos tensioactivos del componente (C) sulfonatos de lignina y policondensados de ácido β -naftalenosulfónico y formaldehído y/o también de ácidos alquilarilsulfónicos, ácidos haloarilsulfónicos, fenoles sulfonados o β -naftoles sulfonados con formaldehído. Finalmente también son adecuados los dispersantes poliméricos, por ejemplo las soluciones acuosas de resina acrílica con, preferentemente, 5 a 40 por ciento en peso de poliácridatos disueltos que han sido solubilizados con la ayuda de bases por neutralización de los elementos ácidos vinílicos. Los poliácridatos usados para ello constituyen con frecuencia copolímeros que se componen esencialmente de 30 a 80% en moles de compuestos monoalquilenaromáticos y de 20 a 70% en moles de ácido acrílico y/o metacrílico y/o de ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico. Los poliácridatos usados presentan normalmente masas moleculares medias en número M_n de 1.000 a 100.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 50.000 g/mol.

50

Como componente (D) se usan, por ejemplo, compuestos catiónicos, aniónicos, anfóteros o no ionógenos que fomentan la humectación de los pigmentos (humectantes). Asimismo se usan espesantes, conservantes, estabilizadores de la viscosidad, coadyuvantes de molienda, cargas y agentes de retención hidrotropicos.

55

60

Como agentes de retención son adecuados los compuestos que, dado el caso, también sirven de disolventes, por ejemplo formamida, urea, tetrametilurea, ϵ -caprolactama, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, éter α -metil- ω -hidroxi-poli-etilenglicólico, dipropilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de etilen- y propilenglicol, butilglicol, metilcelulosa, glicerol, N-metilpirrolidona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, tioglicol, benzo-sulfonato sódico, xilenosulfonato sódico, toluenosulfonato sódico, cumenosulfonato sódico, dodecilsulfonato sódico, benzoato sódico, salicilato sódico o butilmonoglicolsulfato sódico. Otros aditivos habituales pueden ser agentes antisedimentantes, productos antisolares, antioxidantes, agentes desgasificantes/antiespumantes, agentes reductores de espuma, agentes desmoldeadores, así como aditivos que influyen favorablemente en la viscosidad y la reología.

65

Como agentes para la regulación de la viscosidad se consideran, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) y derivados de celulosa. Como formadores de película y/o aglutinantes para aumentar el poder adherente y la resistencia a la abrasión se consideran igualmente resinas naturales o sintéticas hidrosolubles, así como polímeros. Como reguladores del pH se usan bases y ácidos orgánicos o inorgánicos. Las bases orgánicas preferidas son aminas, como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, diisopropilamina, aminometilpropanol

ES 2 315 915 T3

o dimetilaminometilpropanol. Las bases inorgánicas preferidas son los hidróxidos de sodio, de potasio y de litio o el amoniaco.

Otros aditivos habituales pueden ser también grasas y aceites de origen vegetal y animal, por ejemplo sebo vacuno, 5 grasa de palma, grasa de coco, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cacahuete y aceite de ballena, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, aceite de adormidera, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de nabina, aceite de cártamo, aceite de haba de soja, aceite de girasol, aceite de arenque, aceite de sardina. También los ácidos grasos superiores saturados e insaturados son aditivos comunes, por ejemplo ácido palmítico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico, 10 ácido linoleico, ácido linolénico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido caprílico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido gadoleico, ácido erúico y ácido ricinólico, así como sus sales.

El agua usada para la elaboración de las preparaciones de pigmentos, el componente (E), se usa preferentemente en forma de agua desmineralizada o destilada. También se puede usar agua potable (agua del grifo) y/o agua de origen 15 natural.

El objeto de la presente invención es también un procedimiento para la elaboración de las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención, caracterizado porque el componente (A) se dispersa en forma de polvo, granulado o torta acuosa en presencia de agua (E) y del componente (B), a continuación se añade, dado el caso, agua y, dado el caso, (C) y/o (D) y la dispersión acuosa de pigmentos obtenida se ajusta con agua a la concentración deseada. Preferentemente se mezclan y homogeneizan primero los componentes (B) y, dado el caso, (C) y/o (D) y después se añade el componente (A) a la mezcla dispuesta, empastándose y dispersándose previamente el pigmento. A continuación, dependiendo de la dureza de grano de los pigmentos usados, se dispersa finamente o se distribuye finamente, dado el caso bajo refrigeración, con la ayuda de un equipo de molienda o de dispersión. Para ello se pueden usar agitadores, 25 disolvedores (mezcladores de dientes de sierra), molinos de rotor/estator, molinos de bolas, molinos agitadores de bolas tales como molinos de arena y de perlas, mezcladores rápidos, amasadoras, molinos de cilindros o molinos de perlas de alta velocidad. La dispersión fina o la molienda de los pigmentos se lleva a cabo hasta alcanzar la distribución deseada del tamaño de partícula y se puede realizar a temperaturas comprendidas en el intervalo de 0 a 100°C, convenientemente a una temperatura de 10 a 70°C, preferentemente de 20 a 60°C. Después de la dispersión fina, la 30 preparación de pigmentos se puede diluir adicionalmente con agua, preferentemente con agua desionizada o destilada.

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuadas para la pigmentación y coloración de todo tipo de materiales naturales y sintéticos, en particular de pinturas, pinturas dispersantes y esmaltes acuosos (barnices de dispersión). 35

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención también son adecuadas para dar color a todo tipo de materiales macromoleculares, por ejemplo a materiales fibrosos naturales y sintéticos, preferentemente fibras de celulosa, así como para la coloración de pasta de papel y la coloración de laminados. Otras aplicaciones consisten en la elaboración de tintas de estampado, en este caso por ejemplo tintas para el estampado textil, la impresión flexográfica, la impresión decorativa o de huecogrado, tintas para papeles pintados, barnices diluibles con agua, sistemas conservantes para madera, tinturas en masa líquida de viscosa, barnices, tripas de salchicha, semillas, fertilizantes, vidrio, en especial botellas de vidrio, así como para la coloración en masa de tejas, para la coloración de revoques, hormigón, nogalinas, minas de lápices de colores, rotuladores de punta de fibras, ceras, parafinas, acuarelas, pastas para bolígrafos, tizas, agentes de lavado y de limpieza, productos para el cuidado del calzado, productos de látex, abrasivos, así 45 como para la coloración de todo tipo de plásticos y/o de materiales de alto peso molecular. Los materiales orgánicos de alto 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, por ejemplo aminoplásticos, en especial resinas de urea y melamina/formaldehído, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplásticos, policarbonatos, poliolefinas tales como poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polietileno, polipropileno, poli(acrilonitrilo), poliésteres de ácido acrílico, poliamidas, poliuretanos o poliésteres, goma, caseína, látex, silicona, resinas de silicona, solos o en mezcla. 50

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuadas asimismo para la elaboración de tintas de imprenta para el uso en todas las impresoras de inyección de tinta convencionales, en especial en aquellas que se basan en el procedimiento de inyección por burbuja o piezo. Con estas tintas de imprenta se puede imprimir en papel así como en materiales fibrosos naturales o sintéticos, hojas y plásticos. Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención se pueden usar además para la impresión en los más diversos tipos de materiales de sustrato revestidos o no revestidos, por ejemplo para la impresión en cartulina, cartón, madera y materiales derivados de la madera, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales cerámicos, vidrios, fibras de vidrio y de 60 cerámica, materiales inorgánicos, hormigón, cuero, alimentos, cosméticos, piel y cabello. El material de sustrato puede estar configurado de forma bidimensional plana o extendida en el espacio, es decir, tridimensional, e imprimirse o revestirse por completo o sólo en parte.

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuadas además como colorantes en tóners y reveladores electrofotográficos, por ejemplo en tóners en polvo de uno o dos componentes (denominados también reveladores de uno o dos componentes), toners magnéticos, tóners líquidos, tóners de látex, tóners de polimerización y tóners especiales. Los aglutinantes para tóner típicos son resinas de polimerización, de poliadición y de policondensación, tales como resinas epoxi de estireno, de estireno/acrilato, de estireno/butadieno, de acrilato, de poliéster, 65

ES 2 315 915 T3

de fenol, polisulfonas, poliuretanos, solas o en combinación, así como polietileno y polipropileno, que pueden contener ingredientes adicionales, tales como agentes reguladores de la carga, ceras o coadyuvantes de fluidificación, o se modifican posteriormente con estos aditivos.

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuadas asimismo como colorantes para polvos y barnices en polvo, en especial para barnices en polvo pulverizables triboeléctrica o electrocinéticamente que se usan para el revestimiento superficial de objetos de, por ejemplo, metal, madera, plástico, vidrio, cerámica, hormigón, material textil, papel o caucho. Como resinas para barnices en polvo se usan típicamente resinas epoxi, resinas de poliéster con contenido en grupos carboxilo e hidroxilo y resinas de poliuretano y acrílicas junto con los endurecedores habituales. También se usan combinaciones de resinas. Así, por ejemplo, se usan con frecuencia resinas epoxi en combinación con resinas de poliéster con contenido en grupos carboxilo e hidroxilo. Los componentes endurecedores típicos son, por ejemplo, (dependiendo del sistema de resinas) anhídridos de ácido, imidazoles, así como dicianodiamida y sus derivados, isocianatos rematados, bisaciluretanos, resinas fenólicas y de melamina, isocianuratos de triglicidilo, oxazolininas y ácidos dicarboxílicos.

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención son adecuadas además como colorantes en tintas, preferentemente en tintas para la impresión por inyección de tinta, por ejemplo de base acuosa o no acuosa (basadas en disolventes), en tintas de microemulsión, tintas endurecibles por UV y en aquellas tintas que funcionan según el procedimiento de fusión. En general, las tintas para la impresión por inyección de tinta contienen en total entre 0,5 y 15% en peso, preferentemente entre 1,5 y 8% en peso (calculado en seco), de la preparación de pigmentos de acuerdo con la invención. Las tintas de microemulsión se basan en disolventes orgánicos, agua y, dado el caso, una sustancia hidrotópica adicional (agente tensioactivo). Las tintas de microemulsión contienen entre 0,5 y 15% en peso, preferentemente entre 1,5 y 8% en peso, de la preparación de pigmentos de acuerdo con la invención, entre 5 y 99% en peso de agua y entre 0,5 y 94,5% en peso de disolvente orgánico y/o compuesto hidrotópico. Las tintas para la impresión por inyección de tinta basadas en disolventes contienen preferentemente entre 0,5 y 15% en peso de la preparación de pigmentos de acuerdo con la invención y entre 85 y 99,5% en peso de disolvente orgánico y/o de compuestos hidrotópicos. Las tintas endurecibles por UV contienen esencialmente entre 0,5 y 30% en peso de la preparación de pigmentos de acuerdo con la invención, entre 0,5 y 95% en peso de agua, entre 0,5 y 95% en peso de un disolvente orgánico o de una mezcla de disolventes, entre 0,5 y 50% en peso de un aglutinante endurecible por radiación y, dado el caso, entre 0 y 10% en peso de un fotoiniciador. Las tintas de fusión se basan normalmente en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas que son sólidos a temperatura ambiente y se licúan al calentarse, encontrándose el intervalo de fusión preferido entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 140°C. Las tintas de fusión para la impresión por inyección de tinta esencialmente se componen, por ejemplo, de 20 a 90% en peso de cera y de 1 a 10% en peso de la preparación de pigmentos de acuerdo con la invención. Además puede estar contenido entre 0 y 20% en peso de un polímero adicional (como "disolvente del colorante"), entre 0 y 5% en peso de un coadyuvante de dispersión, entre 0 y 20% en peso de un modificador de la viscosidad, entre 0 y 20% en peso de un plastificante, entre 0 y 10% en peso de un aditivo adherente, entre 0 y 10% en peso de un estabilizador de la transparencia (evita, por ejemplo, la cristalización de las ceras), así como entre 0 y 2% en peso de un antioxidante.

Las preparaciones de pigmentos de acuerdo con la invención también son adecuadas como colorantes para filtros cromáticos ("colour filter") para monitores de pantalla plana, tanto para la generación de color aditiva como sustractiva, así como para fotorresistencias y como colorante para tintas electrónicas ("electronic inks" o "e-inks") o papel electrónico ("electronic paper" o "e-paper").

Ejemplos

Evaluación de una preparación de pigmentos

La determinación del poder colorante y de la tonalidad se llevó a cabo según la norma DIN 55986. Para el ensayo de resistencia al roce la pintura dispersante o el barniz se aplicó después de mezclarlo con la dispersión de pigmentos sobre una cartilla de barnices. A continuación se frotó con el dedo sobre la parte inferior de la cartilla de barnices. Había incompatibilidad cuando el área frotada presentaba una coloración más intensa que el área adyacente no tratada posteriormente (el ensayo de resistencia al roce se describe en el documento DE 2638946). Los datos colorísticos y las compatibilidades con los medios que se han de colorar se hallaron con ocho dispersiones blancas diferentes y hasta dos barnices diferentes:

1. Dispersión blanca A (para pinturas de exterior, base acuosa, 20% de TiO_2)
2. Dispersión blanca B (para pinturas de exterior, base acuosa, 1% de TiO_2)
3. Dispersión blanca C (para pinturas de exterior, base acuosa, 13,4% de TiO_2)
4. Dispersión blanca D (para pinturas de exterior, base acuosa, 22,6% de TiO_2)
5. Dispersión blanca E (para pinturas de exterior, base acuosa, aglutinante emulsión de polisiloxano, TiO_2 , talco, carbonato cálcico)

ES 2 315 915 T3

6. Dispersión blanca F (para pinturas de interior, base acuosa, dispersión de polímeros, exenta de disolventes y plastificantes, pobre en emisiones, TiO_2 , carbonato cálcico)
7. Dispersión blanca G (pintura dispersante especial para fachadas, base acuosa, dispersión de polímeros, pigmentos blancos, pigmentos inorgánicos, cargas de silicato, talco, carbonato cálcico)
8. Dispersión blanca H (para pinturas de interior, base acuosa, poliácridatos, TiO_2 , carbonato cálcico)
9. Barniz blanco A (base acuosa, aglutinante Viacryl VSC[®], 20% de TiO_2)
10. Barniz blanco B (base de resina alquídica, aglutinante Vialkyd AS[®], disolvente orgánico, 27% de TiO_2).

La evaluación de la resistencia al secado se realizó aplicando la preparación de pigmentos con una rasqueta de 200 μm sobre una hoja transparente de poliéster y almacenándola en condiciones climatizadas. La determinación del secado se efectuó después de unos pocos minutos, media hora, un día y después de tres y siete días.

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

Para la evaluación de la estabilidad de las dispersiones al almacenamiento se midió la viscosidad directamente después de la elaboración de la preparación, así como después de un almacenamiento de cuatro semanas a 50°C y después de un almacenamiento en una cámara climatizada a < 0°C.

Elaboración de una preparación de pigmentos

El pigmento se empastó en forma de polvo, granulado o torta junto con los dispersantes y demás aditivos en agua desionizada y después se homogeneizó y dispersó previamente con un disolvedor (por ejemplo de la empresa VMA-Getzmann GMBH, modelo AE3-M1) u otro aparato adecuado. La dispersión fina siguiente se llevó a cabo con la ayuda de un molino de perlas (por ejemplo con AE3-M1 de VMA-Getzmann) o también con otro equipo de dispersión adecuado, realizándose la molienda bajo refrigeración con perlas de silicuarcita o perlas de óxido mixto de circonio con un tamaño $d = 1$ mm hasta alcanzar el poder colorante y la colorística deseados. A continuación se ajustó la dispersión con agua desionizada a la concentración de pigmentos final deseada, se separaron los elementos de molienda y se aisló la preparación de pigmentos.

Las preparaciones de pigmentos descritas en los ejemplos siguientes se elaboraron según el procedimiento antes descrito, usándose los componentes siguientes en las cantidades indicadas de manera que resultaran 100 partes de la preparación de pigmentos correspondiente. En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso.

Ejemplo 1

- | | |
|------------|--|
| 20 partes | de IC pigmento violeta 23 (componente A) |
| 11 partes | del componente (B), fórmula (1) con R^1 y $\text{R}^7 = \text{metilo}$, R^2 y $\text{R}^6 = \text{etileno}$, R^3 y $\text{R}^5 = 1,4\text{-fenileno}$, $\text{R}^4 = 1,2\text{-propileno}$, la suma de a, b y d es como media aproximadamente 35, c es como media aproximadamente 2 |
| 10 partes | de éter α -metil- ω -hidroxi-poli(etilenglicólico) (M_n 470-530 g/mol) (componente D) |
| 8 partes | de un compuesto de adición oxalquilado de bisfenol-A y una amina, no iónico (componente C) |
| 0,2 partes | de conservante (componente D) |
| resto | agua (componente E). |

La preparación de pigmentos presenta un alto poder colorante y es estable a la floculación. Se puede incorporar muy bien en las ocho dispersiones blancas, distribuyéndose con facilidad. En los seis casos A, C, D, F, G y H el ensayo de resistencia al roce no muestra diferencias en el poder colorante en comparación con el área frotada. En las dispersiones blancas B y E se observan ligeras diferencias de color en el ensayo de resistencia al roce, pero la preparación de pigmentos sigue siendo compatible con estos sistemas. La preparación de pigmentos posee buenas propiedades reológicas y resulta fluida y estable al almacenamiento. La viscosidad después de la elaboración asciende a 468 mPa·s. La preparación posee asimismo una muy buena resistencia al secado puesto que se seca en un plazo de 30 minutos para dar una película elástica que no se desprende del soporte. La película sigue siendo elástica también al cabo de siete días y no se desconcha del soporte.

ES 2 315 915 T3

Ejemplo 2

- 40 partes de IC pigmento negro 7 (componente A)
- 5 8,5 partes del componente (B), fórmula (1) con R^1 y R^7 = metilo, R^2 y R^6 = etileno, R^3 y R^5 = 1,4-fenileno, R^4 = 1,2-propileno, la suma de a, b y d es como media aproximadamente 90, c es como media aproximadamente 5
- 10 10 partes de éter α -metil- ω -hidroxi-poli(etilenglicólico) (Mn 470-530 g/mol) (componente D)
- 2 partes de un compuesto de adición oxalquilado de bisfenol-A y una amina, no iónico (componente C)
- 0,5 partes de di-2-etilhexilsulfosuccinato sódico (componente C)
- 15 0,9 partes de conservante (componente D)
- resto agua (componente E).

20 La preparación de pigmentos presenta un alto poder colorante y es especialmente estable a la floculación. Se puede incorporar muy bien en las ocho dispersiones blancas, distribuyéndose con facilidad. En ninguno de los casos el ensayo de resistencia al roce muestra diferencias en el poder colorante en comparación con el área frotada. La preparación es "universalmente compatible" con estas ocho dispersiones blancas. La preparación de pigmentos posee buenas propiedades reológicas y resulta fluida y estable al almacenamiento. La viscosidad después de la elaboración asciende a 617 mPa·s. La preparación posee asimismo una muy buena resistencia al secado puesto que se seca en un

25 plazo de 30 minutos para dar una película elástica que no se desprende del soporte. La película sigue siendo elástica también al cabo de siete días y no se desconcha del soporte.

Ejemplo comparativo 2a

- 30 40 partes de IC pigmento negro 7 (componente A)
- 8,5 partes de alcohol graso oxalquilado, no iónico (componente C)
- 35 10 partes de éter α -metil- ω -hidroxi-poli(etilenglicólico) (Mn 470-530 g/mol) (componente D)
- 2 partes de un compuesto de adición oxalquilado de bisfenol-A y una amina, no iónico (componente C)
- 40 0,5 partes de di-2-etilhexilsulfosuccinato sódico (componente C)
- 0,9 partes de conservante (componente D)
- resto agua (componente E).
- 45 La preparación de pigmentos presenta un alto poder colorante con una tonalidad pura, pero no es estable a la floculación en diferentes dispersiones blancas y barnices. La preparación de pigmentos sólo se puede incorporar bien y distribuir con facilidad en tres de las dispersiones blancas ensayadas (A, D, H). En ellas, el ensayo de resistencia al roce no muestra diferencias en el poder colorante. En cuatro dispersiones blancas (B, C, F, G) y en el barniz blanco A el ensayo de resistencia al roce muestra diferencias de color, de modo que se pueden detectar fenómenos de floculación.
- 50 La preparación de pigmentos no se puede incorporar en la dispersión blanca E ni en el barniz blanco B.

Ejemplo 3

- 55 40 partes de IC pigmento rojo 146 (componente A)
- 7 partes del componente (B), fórmula (1) con R^1 y R^7 = metilo, R^2 y R^6 = etileno, R^3 y R^5 = 1,4-fenileno, R^4 = 1,2-propileno, la suma de a, b y d es como media aproximadamente 35, c es como media aproximadamente 2
- 60 20 partes de propilenglicol(componente D)
- 4 partes de un compuesto de adición oxalquilado de bisfenol-A y una amina, no iónico (componente C)
- 65 0,2 partes de conservante (componente D)
- resto agua (componente E).

ES 2 315 915 T3

La preparación de pigmentos presenta un alto poder colorante y es especialmente estable a la floculación. Se puede incorporar muy bien en las ocho dispersiones blancas y en el barniz blanco A, distribuyéndose con facilidad. El ensayo de resistencia al roce no muestra en ningún caso diferencias en el poder colorante en comparación con el área frotada. La preparación es “universalmente compatible” con los sistemas de aplicación ensayados. La preparación de pigmentos posee buenas propiedades reológicas y resulta fluida y estable al almacenamiento. La viscosidad después de la elaboración asciende a 744 mPa·s. La preparación posee asimismo una muy buena resistencia al secado puesto que se seca en un plazo de 30 minutos para dar una película que no se desprende del soporte.

10 Ejemplo 4

35 partes de IC pigmento amarillo 154 (componente A)

15 4,5 partes del componente (B), fórmula (2) con R^1 y R^7 = metilo, R^2 y R^6 = etileno, R^3 = 1,4-fenileno, R^4 = etileno, R^5 = etileno y 1,2-propileno como mezcla estadística, x e y son en cada caso como media aproximadamente 45, z es como media aproximadamente 35, a es como media aproximadamente 3, b es como media aproximadamente 10

20 15 partes de propilenglicol(componente D)

0,9 partes de conservante (componente D)

resto agua (componente E).

25 La preparación de pigmentos presenta un alto poder colorante con una tonalidad muy pura y es especialmente estable a la floculación. Se puede incorporar muy bien en las ocho dispersiones blancas A a H y en el barniz blanco A, distribuyéndose con facilidad. El ensayo de resistencia al roce no muestra en ningún caso diferencias en el poder colorante en comparación con el área frotada. Así pues, la preparación es “universalmente compatible” con las dispersiones ensayadas. La preparación de pigmentos posee excelentes propiedades reológicas y resulta fluida y estable al almacenamiento. La viscosidad después de la elaboración asciende a 37 mPa·s. La preparación posee asimismo una buena resistencia al secado puesto que se seca en un plazo de 30 minutos para dar una película que no se desprende del soporte.

35 Ejemplo 5

40 partes de IC pigmento amarillo 97 (componente A)

40 11 partes del componente (B), fórmula (1) con R^1 y R^7 = metilo, R^2 y R^6 = etileno, R^3 y R^5 = 1,4-fenileno, R^4 = 1,2-propileno, la suma de a, b y d es como media aproximadamente 35, c es como media aproximadamente 2

10 partes de propilenglicol(componente D)

45 5 partes de alcohol graso oxalquilado, no iónico (componente C)

0,2 partes de conservante (componente D)

50 resto agua (componente E).

55 La preparación de pigmentos presenta un alto poder colorante y es estable a la floculación. Se puede incorporar muy bien en las ocho dispersiones blancas, distribuyéndose con facilidad. El ensayo de resistencia al roce no muestra en ningún caso diferencias en el poder colorante en comparación con el área frotada. La preparación de pigmentos posee buenas propiedades reológicas y resulta fluida y estable al almacenamiento. La viscosidad después de la elaboración asciende a 435 mPa·s. La preparación posee asimismo una buena resistencia al secado puesto que se seca en un plazo de 30 minutos para dar una película que no se desprende del soporte.

60 Ejemplo 6

40 partes de IC pigmento amarillo 151 (componente A)

65 3 partes del componente (B), fórmula (1) con R^1 y R^7 = metilo, R^2 y R^6 = etileno, R^3 y R^5 = 1,4-fenileno, R^4 = 1,2-propileno, la suma de a, b y d es como media aproximadamente 35, c es como media aproximadamente 2

10 partes de polietilenglicol (Mn 260-240 g/mol) (componente D)

ES 2 315 915 T3

- 1 parte de alcohol graso oxalquilado, no iónico (componente C)
 0,5 partes de agente antiespumante (componente D)
 5 0,2 partes de conservante (componente D)
 resto agua (componente E).

10 La preparación de pigmentos presenta un alto poder colorante con una tonalidad pura y es estable a la floculación. Se puede incorporar bien en las ocho dispersiones blancas y en los dos barnices blancos diferentes, distribuyéndose con facilidad. El ensayo de resistencia al roce no muestra en ningún caso diferencias en el poder colorante en comparación con el área frotada. Así pues, la preparación es “universalmente compatible” con los sistemas ensayados. La preparación de pigmentos posee excelentes propiedades reológicas y resulta fluida y estable al almacenamiento. La viscosidad después de la elaboración asciende a 34 mPa·s. La preparación posee asimismo una buena resistencia al
 15 secado puesto que se seca en un plazo de 30 minutos para dar una película que no se desprende del soporte.

Ejemplo 7

- 20 20 partes de IC pigmento rojo 122 (componente A)
 4 partes del componente (B), fórmula (1) con R^1 y R^7 = metilo, R^2 y R^6 = etileno, R^3 y R^5 = 1,4-fenileno, R^4 = 1,2-propileno, la suma de a, b y d es como media aproximadamente 35, c es como media aproximadamente 2
 25 9 partes de polietilenglicol (Mn 260-240 g/mol) (componente D)
 1 parte de alcohol graso oxalquilado, no iónico (componente C)
 30 0,5 partes de agente antiespumante (componente D)
 0,2 partes de conservante (componente D)
 resto agua (componente E).
 35

La preparación de pigmentos presenta un alto poder colorante con una tonalidad pura y es estable a la floculación. Se puede incorporar bien en las ocho dispersiones blancas y en los dos barnices blancos diferentes, distribuyéndose con facilidad. El ensayo de resistencia al roce no muestra en ningún caso diferencias en el poder colorante en comparación con el área frotada. La preparación de pigmentos posee excelentes propiedades reológicas y resulta fluida y estable al
 40 almacenamiento. La viscosidad después de la elaboración asciende a 27 mPa·s. La preparación posee asimismo una buena resistencia al secado puesto que se seca en un plazo de 30 minutos para dar una película que no se desprende del soporte.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Preparación acuosa de pigmentos que contiene

(A) entre 5 y 80% en peso de al menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,

(B) entre 0,1 y 30% en peso de al menos un oligo- o poliéster no iónico hidrosoluble o dispersable en agua que se puede obtener por policondensación de componentes de ácido dicarboxílico y glicólicos y que comprende

I) entre 10 y 50% en peso de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres o anhídridos;

II) entre 2 y 50% en peso de alquilen-C₂-C₈-dioles,

III) entre 3 y 80% en peso de poli(alquilen C₁-C₄)glicoles y/o metilpoli(alquilen C₂-C₄)glicoles,

IV) entre 0 y 10% en peso de un producto de adición hidrosoluble de óxido de alquilen a alcoholes C₁-C₂₄, a alquil-C₆-C₁₈-fenoles o a alquil-C₈-C₂₄-aminas y

V) entre 0 y 10% en peso de uno o varios polioles, en cada caso respecto al peso total del oligo- o poliéster;

(C) entre 0 y 30% en peso de dispersantes y agentes tensioactivos habituales para la elaboración de dispersiones acuosas de pigmentos,

(D) entre 0 y 50% en peso de otros aditivos habituales para la elaboración de dispersiones acuosas de pigmentos y

(E) entre 5 y 90% en peso de agua,

en cada caso respecto al peso total de la preparación de pigmentos.

2. Preparación de pigmentos según la reivindicación 1 que contiene

(A) entre 20 y 70% en peso de al menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,

(B) entre 1 y 15% en peso de al menos un oligo- o poliéster no iónico hidrosoluble o dispersable en agua que se puede obtener por policondensación de componentes de ácido dicarboxílico y glicólicos y que comprende

I) entre 15 y 30% en peso de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres o anhídridos;

II) entre 5 y 45% en peso de alquilen-C₂-C₈-dioles,

III) entre 5 y 75% en peso de poli(alquilen C₁-C₄)glicoles y/o metilpoli(alquilen C₂-C₄)glicoles,

IV) entre 0 y 10% en peso de un producto de adición hidrosoluble de óxido de alquilen a alcoholes C₁-C₂₄, a alquil-C₆-C₁₈-fenoles o a alquil-C₈-C₂₄-aminas y

V) entre 0 y 10% en peso de uno o varios polioles, en cada caso respecto al peso total del oligo- o poliéster;

(C) entre 0,1 y 15% en peso de dispersantes y agentes tensioactivos habituales para la elaboración de dispersiones acuosas de pigmentos,

(D) entre 0,1 y 20% en peso de otros aditivos habituales para la elaboración de dispersiones acuosas de pigmentos y

(E) entre 5 y 78,8% en peso de agua,

en cada caso respecto al peso total de la preparación de pigmentos.

3. Preparación de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada** porque el pigmento orgánico (A) es al menos un pigmento del grupo de los pigmentos monoazoicos, diazoicos, azoicos lacados, de β -naftol, naftol AS, benzimidazolona, diazocondensados, complejos azoicos metálicos, de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolina, isoindolinona o dicetopirrolpirrol, o un negro de humo ácido o alcalino del grupo de los negros de horno o negros de gas o una combinación de ellos.

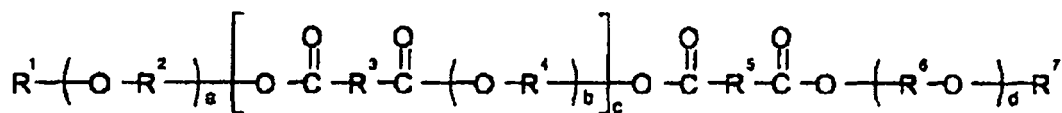
4. Preparación de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada** porque el pigmento inorgánico (A) es al menos un pigmento del grupo de los dióxidos de titanio, sulfuros de cinc, óxidos de cinc, óxidos de hierro, óxidos de ferromanganeso, óxidos de cromo, ultramarino, óxidos de titanio antimonio níquel o cromo, óxidos

ES 2 315 915 T3

de cobalto, óxidos mixtos de cobalto y aluminio, pigmentos de fase mixta de rutilo, sulfuros de tierras raras, vanadatos de bismuto, así como pigmentos rebajados o una combinación de ellos.

5 5. Preparación de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el pigmento orgánico está combinado con negro de humo y/o dióxido de titanio.

6. Preparación de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el componente (B) corresponde a uno o varios compuestos de fórmula (1):



(1)

en la que

20 R^1 y R^7 significan un resto alquilo C_1 - C_{18} lineal o ramificado,

R^2 , R^4 , R^6 significan independientemente alquilenos C_1 - C_8 ,

25 R^3 y R^5 significan arileno o alcarileno,

a, b y d significan un número de 1 a 200, siendo la suma de a, b y d al menos 5;

c es un número de 1 a 20.

30 7. Preparación de pigmentos según la reivindicación 6, **caracterizada** porque significan

R^1 y R^7 metilo y/o etilo,

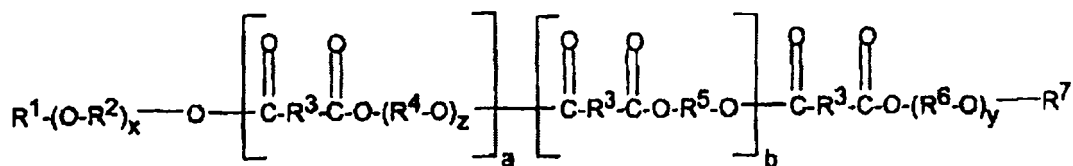
35 R^2 , R^4 , R^6 etileno, 1,2-propileno o sus mezclas,

R^3 y R^5 1,4-fenileno y 1,3-fenileno,

a, b y d un número de 1 a 100, siendo la suma de a, b y d al menos 5;

40 c un número de 1 a 10.

8. Preparación de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque el componente (B) corresponde a uno o varios compuestos de fórmula (2):



(2)

en la que

60 R^1 y R^7 significan un resto alquilo C_1 - C_{18} lineal o ramificado,

R^2 y R^6 son etileno,

R^3 es 1,4-fenileno o 1,3-fenileno,

65 R^4 es etileno,

R^5 es etileno, 1,2-propileno o una combinación de ellos,

ES 2 315 915 T3

x e y significan independientemente un número de 1 a 500,

z significa un número de 10 a 140,

a significa un número de 1 a 12,

b significa un número de 7 a 40, siendo a + b al menos igual a 11.

9. Preparación de pigmentos según la reivindicación 8, **caracterizada** porque

R¹ y R⁷ significan un resto alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado,

R² y R⁶ son etileno,

R³ es 1,4-fenileno o 1,3-fenileno,

R⁴ es etileno,

R⁵ es etileno, 1,2-propileno o una combinación de ellos,

x e y significan independientemente un número de 3 a 45,

z significa un número de 18 a 70,

a significa un número de 2 a 5,

b significa un número de 8 a 12, a + b un número de 12 a 17.

10. Procedimiento para la elaboración de una preparación de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el componente (A) se dispersa en forma de polvo, granulado o torta acuosa en presencia de agua (E) y del componente (B), a continuación se añade, dado el caso, agua y, dado el caso, (C) y/o (D) y la dispersión acuosa de pigmentos obtenida se diluye, dado el caso, con agua.

11. Uso de una preparación de pigmentos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 para la pigmentación de materiales naturales o sintéticos.

12. Uso según la reivindicación 11 para la pigmentación y coloración de pinturas, pinturas dispersantes y esmaltes acuosos (barnices de dispersión), barnices diluibles con agua, tintas para papeles pintados y tintas de estampado.

13. Uso según la reivindicación 11 para la pigmentación y coloración de materiales fibrosos naturales y sintéticos tales como fibras de celulosa, para la coloración de pasta de papel y la coloración de laminados, así como para la elaboración de tintas de imprenta, tintas para la impresión por inyección de tinta, tóners electrofotográficos, barnices en polvo, filtros cromáticos, tintas electrónicas y papel electrónico, sistemas conservantes para madera, tintura en masa líquida de viscosa, tripas de salchicha, semillas, fertilizantes, botellas de vidrio, así como para la coloración en masa de tejas, para la coloración de revoques, hormigón, nogalinas, minas de lápices de colores, rotuladores de punta de fibras, ceras, parafinas, acuarelas, pastas para bolígrafos, tizas, agentes de lavado y de limpieza, productos para el cuidado del calzado, productos de látex, abrasivos, así como para la coloración de plásticos.