

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 815**

51 Int. Cl.:

C09D 5/03 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

F26B 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2015** **PCT/EP2015/059393**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015** **WO15165994**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2015** **E 15720066 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020** **EP 3137559**

54 Título: **Colorante sólido para teñir pintura**

30 Prioridad:

01.05.2014 EP 14166812

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

27.04.2021

73 Titular/es:

CHROMAFLO TECHNOLOGIES EUROPE B.V.
(100.0%)
Nusterweg 98
6136 KV Sittard, NL

72 Inventor/es:

THOMMASSEN, PETER;
UUSITALO, ANNE-MARJA y
ROIJEN-HUIJNEN, JUDITH

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 821 815 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

Colorante sólido para teñir pintura

La invención se refiere a colorantes sólidos para teñir composiciones de pintura, un procedimiento para preparar los colorantes sólidos y el uso de colorantes sólidos.

- 5 Los fabricantes de tintes y pinturas arquitectónicas distribuyen típicamente pinturas y tintes premezclados en un pequeño número de colores populares. Para adaptarse a los deseos del consumidor y permitir la combinación con superficies pintadas o teñidas existentes, los fabricantes también distribuyen típicamente un juego de pinturas que se pueden teñir y varios colorantes concentrados. Estos se combinan en los puntos de venta mediante el uso de dispensadores de colorantes y equipos mezcladores con agitador, para hacer lotes pequeños de pintura con tinte
10 personalizado, en una gama de colores mucho mayor que la gama limitada de colores disponible en productos premezclados.

- Los sistemas de colores personalizados de diferentes fabricantes de pintura tienden a tener componentes algo similares. Por ejemplo, un sistema de pintura de color personalizado típico puede emplear varias (por ejemplo, 2 a 4) pinturas que se pueden teñir, en un rango que va, por ejemplo, desde una base blanca destinada a aceptar como
15 máximo una pequeña cantidad de colorante, hasta una base clara relativamente no pigmentada destinada a aceptar una cantidad mucho mayor de colorante. Las pinturas base pueden emplear varios aglutinantes (por ejemplo, resinas naturales o sintéticas), formas aglutinantes (por ejemplo, polímeros en solución o polímeros de látex) y vehículos (por ejemplo, versiones a base de solvente o de agua), y pueden proporcionar varios acabados superficiales secos (por ejemplo, acabados mate, semibrillante o brillante). Algunos fabricantes también venden pinturas base coloreadas (por
20 ejemplo, una base de color rojo, azul y amarillo), las que están destinadas para combinarse con colorante(s) adicional(es) cuando se desea una capa con poder de cobertura para tonos de pintura personalizados fuertemente teñidos. Los colorantes en los sistemas de tinción o de pintura de color personalizados pueden, por ejemplo, medirse volumétricamente desde una estación dispensadora de múltiples colorantes, con 12 colorantes para pintura o tinte que se emplean típicamente en estaciones dispensadoras de colorantes para el mercado de Estados Unidos, y más (por
25 ejemplo, 16 o 24 colorantes) que a veces se emplean en otros mercados.

- El documento WO2010091418 describe colorantes líquidos que se pueden utilizar en sistemas de tinción. La desventaja de los sistemas de tinción líquidos es la dificultad para mantener limpios los lugares de trabajo y prevenir la infección de moho, la separación de fases de los pigmentos en los sistemas de tinción líquidos, lo que resultará en una dosificación inexacta de los pigmentos y la obstrucción del sistema de dosificación, y el problema de la evaporación
30 de los solventes, lo que cambiará la concentración del colorante líquido y la viscosidad del colorante líquido, haciendo inexacta la dosificación.

Los documentos WO0047681, EP1474485, US7318864 y WO09074576 divulgan preparaciones de pigmentos sólidos que pueden utilizarse para colorear pinturas. Estas preparaciones de pigmentos sólidos se preparan en un procedimiento de secado por pulverización.

- 35 El documento US2001/0055639 describe un procedimiento para preparar un producto granular. Se pulveriza en nitrógeno líquido una suspensión de partículas, mediante una boquilla de dos fluidos. El producto granular tiene una distribución del tamaño de partícula amplia o incluso bimodal.

- El documento US2011/0262654 describe un procedimiento para fabricar partículas porosas, mediante la electropulverización de una suspensión de partículas, colectando las gotitas en nitrógeno líquido y luego secándolas al vacío. Se han obtenido partículas irregulares.
40

El documento EP0191125 describe un procedimiento para preparar partículas sólidas mediante el enfriamiento por choque de partículas y el posterior secado de las partículas por sublimación.

El documento DE19914329 describe un procedimiento para preparar partículas sólidas mediante el secado por pulverización.

- 45 El documento EP1103173 describe un procedimiento para preparar partículas sólidas de pigmento mediante secado por pulverización.

T Moritz y otros, "Preparation of Super Soft Granules from Nanosized Ceramic Powders by Spray Freezing", Journal of Nanoparticle Research, octubre de 2002, volumen 4, número 5, págs. 439-448, describe un procedimiento para preparar partículas sólidas de pigmento mediante secado por pulverización.

- 50 Todos los procedimientos anteriores preparan partículas que tienen una forma irregular y/o una amplia distribución del tamaño de partícula.

Las partículas preparadas en un procedimiento de secado por pulverización tienen un número de desventajas. Estas presentan una amplia distribución del tamaño de partícula, contienen una cantidad considerable de polvo y resultan ser mecánicamente inestables. La amplia distribución del tamaño de partícula hace necesario incluir una etapa de

tamizaje en el procedimiento para producir las partículas, lo que encarece el procedimiento y resulta en un bajo rendimiento del producto adecuado. Incluso después del tamizaje, la distribución del tamaño de partícula sigue siendo amplia, lo que provoca varios problemas. Las partículas más pequeñas (las que típicamente tienen un tamaño de partícula por debajo de 100 μm) tienden a aglomerarse en agregados que son mecánicamente inestables y muestran una densidad aparente variable. Después de la aglomeración, la densidad aparente puede incrementarse localmente. Al mismo tiempo, las partículas pequeñas y las partículas grandes pueden mostrar percolación, lo que significa que las partículas se separan entre sí: las partículas pequeñas se desplazan hacia la parte inferior de un recipiente, mientras que las partículas más grandes tienden a flotar sobre las partículas más pequeñas. Esta separación provoca diferencias en la densidad aparente y da un comportamiento de flujo irregular de las partículas. Además, las partículas obtenidas en un procedimiento de secado por pulverización no tienen una forma circular regular: muchas partículas tienen la forma de una 'rosquilla'. La forma de 'rosquilla' provoca una mayor cohesión entre las partículas, lo que tiene una influencia negativa en la fluidez de las partículas e influye en la densidad aparente.

Las preparaciones de pigmentos sólidos del estado de la técnica deben dosificarse a las composiciones de la pintura base de una manera gravimétrica, debido a la amplia distribución del tamaño de partícula y a otras propiedades. La dosificación gravimétrica se lleva a cabo normalmente por pesaje de un recipiente que comprende las composiciones de la pintura base y determinación de la adición de la preparación del pigmento al peso total de la pintura base. Esto es complejo, especialmente cuando solo se deben dosificar pequeñas cantidades de las preparaciones de pigmentos sólidos. En tales casos, pequeñas variaciones en el entorno (como vibraciones y turbulencias de aire) pueden provocar grandes errores de medición, lo que generará composiciones de pintura coloreada que no cumplen con las especificaciones de color. Además, la medición gravimétrica de los pigmentos significa que todos los pigmentos deben dosificarse de manera secuencial, ya que cada pigmento debe dosificarse individualmente.

Existe la necesidad de colorantes sólidos que se puedan utilizar en sistemas de tinción y que puedan superar uno o más de los problemas asociados con los sistemas actuales de tinción.

Después de extensos estudios, los inventores resolvieron los problemas mencionados anteriormente y desarrollaron nuevos colorantes sólidos que pueden utilizarse favorablemente en sistemas de tinción para teñir composiciones de la pintura base.

Sumario de la invención

Un colorante sólido que comprende

- a. 30-97 % en peso de un pigmento;
- b. menos del 5 % en peso de un solvente;
- c. 3-40 % en peso de tensioactivos;

en el que los pigmentos se eligen de los pigmentos de óxidos/hidróxidos, los pigmentos de óxidos metálicos mixtos, los pigmentos de negro carbón, los monoazos, el naftol AS, la bencimidazolona, la isoindolin(ona)a y los pigmentos policíclicos,

en el que los tensioactivos se seleccionan del grupo de aditivos tensioactivos no iónicos y/o aniónicos solubles en agua o tensioactivos no iónicos en base a poliéteres,

y en el que la relación S/A [desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula/tamaño promedio de partícula] del colorante sólido es <25 %, preferentemente <22 % y más preferentemente <20 %, en el que el % en peso es relativo al total del peso del colorante sólido y en el que la distribución del tamaño de partícula se determina con la dispersión de la luz, con análisis de imagen totalmente automatizado, de acuerdo con la ISO 13322-1 Static image analysis Primera edición 2004-12-01, mediante el uso del analizador OCCHIO ZEPHYR ESR.

Preferentemente, el colorante sólido tiene un tamaño promedio de partícula entre 400 y 1400 micrómetros (μm), preferentemente entre 500 y 1300 μm , más preferentemente entre 600 y 1000 μm .

La distribución del tamaño de partícula (PSD), la desviación estándar (Std dev) de la PSD y el tamaño promedio de partícula (= diámetro de esfera promedio) se determinan con la dispersión de la luz, con análisis de imagen totalmente automatizado, de acuerdo con la ISO 13322-1 Static image analysis Primera edición 2004-12-01, mediante el uso del analizador de ESR OCCHIO ZEPHYR.

En una realización preferente, el colorante sólido comprende

- a) 50-95 % en peso de un pigmento
- b) Menos del 3 % en peso de un solvente
- c) 5-30 % en peso de tensioactivo

d) 0,1-5 % en peso de aditivos

e) 0-20 % en peso de carga incolora

f) 0-10 % en peso de aglutinante

5 en el que la relación S/A [desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula/tamaño promedio de partícula] del colorante sólido es <25 %, preferentemente <22 % y más preferentemente <20 %, en el que el colorante sólido tiene un tamaño promedio de partícula entre 400 y 1400 µm, preferentemente entre 500 y 1300 µm, más preferentemente entre 600 y 1000 µm, y en el que el % en peso es relativo al peso total del colorante sólido.

10 El colorante sólido de acuerdo con la invención tiene una distribución del tamaño de partícula sorprendentemente estrecha con respecto a los colorantes sólidos preparados de acuerdo con el secado por pulverización como se conoce en el estado de la técnica. Además, los colorantes muestran un rápido despliegue de la intensidad intrínseca del color, lo que es una indicación de una rápida dispersión en pinturas base basadas en solventes orgánicos o acuosos, para obtener pinturas base teñidas. El colorante sólido de acuerdo con la presente invención, tiene una alta estabilidad mecánica y una distribución del tamaño de partícula estrecha, lo que permite añadir el colorante sólido a una pintura base de forma volumétrica, en lugar de la dosificación gravimétrica conocida de colorantes sólidos a las composiciones de la pintura base.

15 La cantidad de material sólido en los colorantes sólidos se determina con el procedimiento de análisis termogravimétrico (TGA), mediante el uso de un equipo analizador Kern MLS. El contenido de sólidos (%) es 100 % - contenido de humedad (%). El material sólido de los colorantes sólidos consiste esencialmente en pigmentos, materiales de carga incoloros y tensioactivos. Preferentemente, la cantidad de material sólido varía entre 95 y 99,9 % en peso, más preferentemente entre 98 y 99,9 % en peso, con respecto al peso del colorante sólido.

Un colorante es cualquier sustancia (por ejemplo, un tinte, pigmento, tinta o pintura) que impacta el color o modifica el tono de otra cosa.

25 Un colorante sólido es una composición sólida que se puede añadir a un recipiente de punto de venta cuyo volumen interior está en gran parte (por ejemplo, dos tercios del volumen del recipiente o más) pero no completamente lleno con una pintura base para alterar el tono o claridad de dicha pintura base, y cuya composición contiene pigmento o tinte.

30 Los pigmentos utilizados en los colorantes sólidos de acuerdo con la invención pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica y, por ejemplo, se pueden elegir a partir de óxidos metálicos formados a partir de una variedad de metales, por ejemplo, a partir de aluminio, antimonio, bismuto, boro, cromo, cobalto, galio, indio, hierro, lantano, litio, magnesio, manganeso, molibdeno, neodimio, níquel, niobio, silicio, estaño, titanio, vanadio o zinc. Se apreciará que el componente pigmentado también puede comprender mezclas de varios pigmentos orgánicos o inorgánicos o mezclas de pigmentos orgánicos e inorgánicos.

El componente pigmentado puede comprender uno o más pigmentos. Se apreciará que también se pueden utilizar mezclas de dos o más pigmentos.

35 Los pigmentos están presentes en forma finamente dividida. Por consiguiente, su tamaño promedio de partícula está típicamente en el rango de 0,01 a 5 µm.

Los pigmentos inorgánicos utilizados pueden ser pigmentos cromáticos, negros y blancos (pigmentos de color) y también pigmentos de brillo. Los pigmentos orgánicos típicos son pigmentos cromáticos y negros. Ejemplos de pigmentos orgánicos adecuados son: pigmentos monoazo: C.I. Pigmento Marrón 25; C.I. Pigmento Naranja 5, 13, 36, 38, 64 y 67; C.I. Pigmento Rojo 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48: 1, 48: 2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191: 1, 208, 210, 245, 247 y 251; C.I. Pigmento Amarillo 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 y 191; C.I. Pigmento Violeta 32; pigmentos disazos: C.I. Pigmento Naranja 16, 34, 44 y 72; C.I. Pigmento Amarillo 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176, 180 y 188; pigmentos de condensación disazos: C.I. Pigmento Amarillo 93, 95 y 128; C.I. Pigmento Rojo 144, 166, 214, 220, 221, 242 y 262; C.I. Pigmento Marrón 23 y 41; pigmentos de antantrona: C.I. Pigmento Rojo 168; pigmentos de antraquinona: C.I. Pigmento Amarillo 147, 177 y 199; C.I. Pigmento Violeta 31; pigmentos de antrapirimidina: C.I. Pigmento Amarillo 108; pigmentos de quinacridona: C.I. Pigmento Naranja 48 y 49; C.I. Pigmento Rojo 122, 202, 206 y 209; C.I. Pigmento Violeta 19; pigmentos de quinoftalona: C.I. Pigmento Amarillo 138; Pigmentos de dicetopirrololpirroles: C.I. Pigmentos Naranja 71, 73 y 81; C.I. Pigmento Rojo 254, 255, 264, 270 y 272; pigmentos de dioxazina: C.I. Pigmento Violeta 23 y 37; C.I. Pigmento Azul 80; pigmentos de flavantrona: C.I. Pigmento Amarillo 24; pigmentos de indantrona: C.I. Pigmento Azul 60 y 64; pigmentos de isoindolina: C.I. Pigmento Naranja 61 y 69; C.I. Pigmento Rojo 260; C.I. Pigmento Amarillo 139 y 185; pigmentos de isoindolinona: C.I. Pigmento Amarillo 109, 110 y 173; pigmentos de isoviolantrona: C.I. Pigmento Violeta 31; pigmentos de complejos metálicos: C.I. Pigmento Rojo 257; C.I. Pigmento Amarillo 117, 129, 150, 153 y 177; C.I. Pigmento Verde 8; pigmentos de perinona: C.I. Pigmento Naranja 43; Pigmento Rojo 194; pigmentos de perileno: C.I. Pigmento Negro 31 y 32; C.I. Pigmento Rojo 123, 149, 178, 179, 190 y 224; C.I. Pigmento Violeta 29; pigmentos de ftalocianina: C.I. Pigmento Azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; C.I. Pigmento Verde 7 y 36; pigmentos de piratona: C.I. Pigmento Naranja 51; C.I. Pigmento

Rojo 216; pigmentos de pirazoloquinazolona: C.I. Pigmento Naranja 67; C.I. Pigmento Rojo 251; pigmentos de tioíndigo: C.I. Pigmento Rojo 88 y 181; C.I. Pigmento Violeta 38; pigmentos de triarilcarbonio: C.I. Pigmento Azul 1, 61 y 62; C.I. Pigmento Verde 1; C.I. Pigmento Rojo 81, 81:1 y 169; C.I. Pigmento Violeta 1, 2, 3 y 27; C.I. Pigmento Negro 1 (negro anilina); C.I. Pigmento Amarillo 101 (amarillo de aldazina); C.I. Pigmento Marrón 22.

- 5 Ejemplos de pigmentos inorgánicos adecuados son: pigmentos blancos: dióxido de titanio (C.I. Pigmento Blanco 6), blanco zinc, óxido de zinc de grado de pigmento; sulfuro de zinc, litopona; pigmentos negros: negro óxido de hierro (C.I. Pigmento Negro 11), negro hierro manganeso, negro espinela (C.I. Pigmento Negro 27); negro carbón (C.I. Pigmento Negro 7), pigmentos cromáticos: óxido de cromo, verde hidrato de óxido de cromo; verde cromo (C.I. Pigmento Verde 48); verde cobalto (C.I. Pigmento Verde 50); verde ultramarino; azul cobalto (C.I. Pigmento Azul 28 y 36; al. Pigmento Azul 72); azul ultramarino; azul de manganeso; violeta ultramarino; violeta cobalto y violeta manganeso; óxido de hierro rojo (C.I. Pigmento Rojo 101); sulfoselenuro de cadmio (C.I. Pigmento Rojo 108); sulfuro de cerio (C.I. Pigmento Rojo 265); rojo molibdato (C.I. Pigmento Rojo 104); rojo ultramarino; marrón óxido de hierro (C.I. Pigmento Marrón 6 y 7), marrón mixto, fases de espinela y fases de corindón (C.I. Pigmento Marrón 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 y 40), amarillo cromo titanio (C.I. Pigmento Marrón 24), naranja cromo; sulfuro de cerio (C.I. Pigmento Naranja 75); amarillo óxido de hierro (C.I. Pigmento Amarillo 42); amarillo de níquel titanio (C.I. Pigmento Amarillo 53; C.I. Pigmento Amarillo 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 y 189); amarillo cromo titanio; fases de espinela (C.I. Pigmento Amarillo 119); sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio y zinc (C.I. Pigmento Amarillo 37 y 35); amarillo cromo (C.I. Pigmento Amarillo 34); vanadato de bismuto (C.I. Pigmento Amarillo 184).

- 20 Los pigmentos de brillo son pigmentos en forma de plaquetas que tienen una construcción monofásica o polifásica, cuyo juego de colores está marcado por la interacción de fenómenos de interferencia, reflexión y absorción. Son ejemplos las plaquetas de aluminio y el aluminio, el óxido de hierro y las plaquetas de mica que llevan una o más capas, especialmente de óxidos metálicos.

- 25 Los pigmentos se eligen entre los pigmentos de óxidos/hidróxidos, los pigmentos de óxidos metálicos mixtos, los pigmentos de negro carbón, los monoazos, el naftol AS, la bencimidazolona, la isoindolin(ona) y los pigmentos policíclicos.

El componente solvente puede consistir en uno o más solventes que son preferentemente al menos parcialmente miscibles.

Los solventes preferentes son agua, alcoholes y glicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicoles superiores y mezclas de los mismos. Preferentemente, el solvente contiene agua.

- 30 Preferentemente, la cantidad de solvente en el colorante sólido es baja, por ejemplo, menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 3 % en peso, más preferentemente menos del 2,5 % en peso, con respecto al peso total del colorante sólido.

El componente tensioactivo del colorante sólido puede comprender uno o más tensioactivos. La elección del tipo de tensioactivo depende especialmente de la elección del pigmento y también del color deseado.

- 35 Los tensioactivos son compuestos que reducen la tensión superficial de un líquido, la tensión interfacial entre dos líquidos o la tensión interfacial entre un líquido y un sólido. En las soluciones, este comportamiento se conoce como humectación y se produce como resultado de la adsorción de los tensioactivos en la interfaz aire/agua. Los tensioactivos pueden actuar como detergentes, agentes humectantes, emulsionantes, agentes espumantes y dispersantes. Los tensioactivos se utilizan para estabilizar la dispersión de partículas de polímero durante la polimerización de emulsión en pinturas y otras aplicaciones. La estabilidad mecánica, la estabilidad de la congelación-descongelación y la vida útil de las pinturas se mejoran mediante la adición de tensioactivos.

- 45 Los tensioactivos se eligen entre aditivos tensioactivos no iónicos y/o aniónicos solubles en agua y tensioactivos no iónicos en base a poliéteres. Al igual que los óxidos de polialquileno sin mezclar, preferentemente los óxidos de C₂-C₄-alquileno y los óxidos de C₂-C₄-alquileno sustituidos con fenilo, especialmente óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno y poli(óxido de feniletileno)s, también son particularmente adecuados los copolímeros de bloque, especialmente los polímeros que tienen bloques de óxido de polipropileno y óxido de polietileno o bloques de poli(óxido de feniletileno) y óxido de polietileno, y también los copolímeros aleatorios de estos óxidos de alquileno. Estos óxidos de polialquileno pueden obtenerse mediante poliadición de óxidos de alquileno a moléculas iniciadoras tales como alcoholes alifáticos y aromáticos saturados o insaturados, aminas alifáticas y aromáticas saturadas o insaturadas, carboxamidas y ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados y también carboxamidas y sulfonamidas aromáticas. Las moléculas iniciadoras aromáticas pueden sustituirse con C₁-C₂₀-alquilo o C₇-C₃₀-aralquilo. Es habitual utilizar de 1 a 300 moles y preferentemente de 3 a 150 moles de óxido de alquileno por mol de molécula iniciadora, aunque en el caso de las moléculas iniciadoras aromáticas las cantidades de óxido de alquileno se encuentran en particular en el rango de 2 a 100 moles, preferentemente en el rango de 5 a 50 moles y especialmente en el rango de 10 a 30 moles. Los productos de poliadición pueden tener un grupo OH terminal o tener un grupo terminal protegido, y están en forma de C₁-C₆-alquiléteres, por ejemplo.

Los alcoholes alifáticos adecuados comprenden en general de 6 a 26 átomos de carbono y preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono y pueden tener una estructura no ramificada, ramificada o cíclica. Algunos ejemplos son octanol,

nonanol, decanol, isodecanol, undecanol, dodecanol, 2-butiloctanol, tridecanol, isotridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol (alcohol cetílico), 2-hexildecanol, heptadecanol, octadecanol (alcohol estearílico), u2-heptilundecanol, 2-octildecanol, 2-noniltridecanol, 2-deciltetradecanol, alcohol oleílico y 9-octadecenol y también mezclas de estos alcoholes, como alcoholes C_8/C_{10} , C_{13}/C_{15} y C_{16}/C_{18} , y ciclopentanol y ciclohexanol. Son de particular interés los alcoholes grasos saturados e insaturados obtenidos a partir de materias primas naturales por lipólisis y reducción y los alcoholes grasos sintéticos del procedimiento oxo. Los aductos de óxido de alquileo con estos alcoholes tienen típicamente pesos moleculares promedio M_n de 200 a 5.000.

Los ejemplos de los alcoholes aromáticos mencionados anteriormente incluyen no solo fenol no sustituido y α - y β -naftol, sino también los productos alquil-sustituídos, que están sustituidos en particular con C_1 - C_{12} -alquilo, preferentemente C_4 - C_{12} -alquilo o C_1 - C_4 -alquilo, y los productos sustituidos con aralquilo, en particular fenol sustituido con C_7 - C_{30} -aralquilo, como hexilfenol, heptilfenol, octilfenol, nonilfenol, isononilfenol, undecilfenol, dodecilfenol, di- y tributilfenol y dinonilfenol, y también bisfenol A y sus productos de reacción con estireno, en particular bisfenol A sustituido con un total de 4 radicales fenil-1-etilo en las posiciones orto de los dos grupos OH.

Las aminas alifáticas adecuadas corresponden a los alcoholes alifáticos mencionados anteriormente. De nuevo son de particular importancia aquí las aminas grasas saturadas e insaturadas que preferentemente tienen de 14 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de aminas aromáticas son la anilina y sus derivados. Los ácidos carboxílicos alifáticos útiles incluyen ácidos grasos especialmente saturados e insaturados que preferentemente comprenden de 14 a 20 átomos de carbono, y ácidos resínicos completamente hidrogenados, parcialmente hidrogenados y no hidrogenados y también ácidos carboxílicos polifuncionales, por ejemplo ácidos dicarboxílicos, tales como ácido maleico. Las carboxamidas adecuadas se derivan de estos ácidos carboxílicos. Al igual que los aductos de óxido de alquileo con aminas y alcoholes monofuncionales, son de especial interés los aductos de óxido de alquileo con al menos aminas y alcoholes bifuncionales.

Las aminas al menos bifuncionales tienen preferentemente de 2 a 5 grupos amina y se ajustan en particular a la fórmula $H_2N-(R^1-NR^2)_n-H(R^1:C_2-C_6\text{-alquileo}; R^2: \text{hidrógeno o } C_1-C_6\text{-alquilo}; n: 1-5)$. Ejemplos específicos son: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,3-propilendiamina, dipropilendiamina, 3-amino-1-etilaminopropano, hexametilendiamina, dihexametilentriamina, 1,6-bis(3-aminopropilamino) hexano y N-metildipropilendiamina, de los cuales son más preferentes la hexametilendiamina y la dietilentriamina y la más preferente es la etilendiamina.

Estas aminas se hacen reaccionar preferentemente primero con óxido de propileno y luego con óxido de etileno. El contenido de óxido de etileno de los copolímeros de bloque es típicamente de aproximadamente 10 % a 90 % en peso. Los pesos moleculares promedio M_n de los copolímeros de bloque en base a las aminas polifuncionales se encuentran generalmente en el rango de 1.000 a 40.000 y preferentemente en el rango de 1.500 a 30.000.

Los alcoholes al menos bifuncionales tienen preferentemente de dos a cinco grupos hidroxilo. Los ejemplos son C_2 - C_6 -alquilenglicoles y los correspondientes di- y polialquilenglicoles, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexilen glicol, dipropilenglicol y polietilenglicol, glicerol y pentaeritritol, de los que son más preferentes el etilenglicol y el polietilenglicol y los más preferentes son el propilenglicol y el dipropilenglicol. Los aductos de óxido de alquileo particularmente preferentes con alcoholes al menos bifuncionales tienen un bloque central de óxido de polipropileno, es decir, en base a un propilenglicol o polipropilenglicol que inicialmente se hace reaccionar con más óxido de propileno y luego con óxido de etileno. El contenido de óxido de etileno de los copolímeros de bloque se encuentra típicamente en el rango del 10 % al 90 % en peso. Los pesos moleculares promedio M_n de los copolímeros de bloque en base a los alcoholes polihídricos se encuentran generalmente en el rango de 1.000 a 20.000 y preferentemente en el rango de 1.000 a 15.000.

Tales aditivos tensioactivos no iónicos son conocidos y están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres de Tetronic®, Pluronic® y Pluriol® (BASF), Atlas®, Symperonic, (Uniquema), Emulgator WN y 386 (Lanxess) y también Rhodasurf, Soprophor® (Rhodia), Genopol (Clariant), Dowfax (Dow), Berol, Duomeen, Ethomeen (Akzo), Ethylan (Akcros).

Ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos solubles en agua, que son particularmente útiles, son aditivos en base a polímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, aditivos en base a poliuretanos aditivos en base a ésteres ácidos fosfóricos, fosfónicos, sulfúricos y/o sulfónicos de los poliéteres antes mencionados y aditivos en base a productos de policondensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído.

Se apreciará que también es posible utilizar mezclas de una pluralidad de aditivos, es decir, no solo mezclas de varios aditivos no iónicos sino también mezclas de varios aditivos aniónicos y también mezclas de aditivos no iónicos y aniónicos.

Los aditivos tensioactivos aniónicos solubles en agua útiles en base a polímeros de ácidos carboxílicos insaturados son particularmente aditivos del grupo de los homopolímeros y copolímeros de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados y/o ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, que pueden comprender además monómeros vinílicos interpolimerizados que comprende una función no ácida, los productos de alcoxilación de estos homopolímeros y copolímeros, y las sales de estos homopolímeros y copolímeros, y sus productos de alcoxilación.

Como ejemplos de monómeros que contienen carboxilo y de monómeros vinílicos se pueden mencionar: ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico; ácido maleico, anhídrido maleico, monoésteres maleicos, monoamidas maleicas, productos de reacción de ácido maleico con diaminas, que pueden oxidarse para formar derivados que comprenden grupos óxido de amina, y ácido fumárico, de los cuales son preferentes el ácido maleico, el anhídrido maleico y las monoamidas maleicas; vinilaromáticos, tales como estireno, metilestireno y viniltolueno; etileno, propileno, isobuteno, diisobuteno y butadieno; éteres vinílicos, tales como polietilenglicol monovinil éter; ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ésteres de alquilo y ésteres de arilo de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, en particular ésteres acrílicos y metacrílicos, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de nonilo y metacrilato de laurilo, y metacrilato de hidroxietilo, y también acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de naftilo, metacrilato de naftilo, acrilato de bencilo y metacrilato de bencilo; ésteres de dialquilo de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dipropilo, maleato de diisopropilo, maleato de dibutilo, maleato de dipentilo, maleato de dihexilo, maleato de di-2-etilhexilo, maleato de dinonilo, maleato de dilaurilo, maleato de di-2-hidroxietilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de dipropilo, fumarato de diisopropilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dipentilo, fumarato de dihexilo, fumarato de di-2-etilhexilo, fumarato de dinonilo, fumarato de dilaurilo, fumarato de di-2-hidroxietilo; vinilpirrolidona; acrilonitrilo y metacrilonitrilo; de los cuales son preferentes el estireno, el isobuteno, el diisobuteno, los ésteres acrílicos y el polietilenglicol monoviniléter.

Como ejemplos de homopolímeros preferentes de estos monómeros se mencionan especialmente los ácidos poliacrílicos.

Los copolímeros de los monómeros mencionados pueden estar constituidos por dos o más, y en particular, tres monómeros diferentes. Los copolímeros pueden ser aleatorios, alternos, de bloque o de injerto. Los copolímeros preferentes son estireno-ácido acrílico, ácido acrílico-ácido maleico, ácido acrílico-ácido metacrílico, butadieno-ácido acrílico, isobuteno-ácido maleico, diisobuteno-ácido maleico y copolímeros de estireno-ácido maleico, que pueden comprender cada uno ésteres acrílicos y/o ésteres maleicos como constituyentes monoméricos adicionales.

Preferentemente, los grupos carboxilo de los homopolímeros y copolímeros no alcoxilados están total o parcialmente presentes en forma de sal para que pueda garantizarse la solubilidad en agua. Son adecuadas, por ejemplo, las sales de metales alcalinos, como las sales de sodio y potasio, y las sales de amonio.

Los aditivos poliméricos no alcoxilados normalmente tendrán pesos moleculares promedio M_n en el rango de 900 a 250.000. Los rangos de peso molecular particularmente adecuados para los polímeros individuales dependen, por supuesto, de su composición. Los datos de peso molecular que siguen para varios polímeros se dan a modo de ejemplo: ácidos poliacrílicos: M_n de 900 a 250.000; copolímeros de estireno-ácido acrílico: M_n de 1.000 a 50.000; copolímeros de ácido acrílico-ácido metacrílico: M_n de 1.000 a 250.000; copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico: M_n de 2.000 a 70.000. Al igual que estos mismos homopolímeros y copolímeros, sus productos de alcoxilación también son de particular interés para su uso como aditivos.

Estos productos de alcoxilación son en particular polímeros formados por esterificación parcial o (si es posible) completa con poliéter alcoholes. El grado de esterificación de estos polímeros se encuentra generalmente en el rango de 30 a 80 % en moles.

Los poliéter alcoholes útiles para la esterificación son en particular alcoholes tales como etanol, propanol, isopropanol, butanol, alcoholes grasos, los poliéter alcoholes mismos, preferentemente polietilenglicoles y polipropilenglicoles, así como sus derivados unilateralmente bloqueados en los extremos, en particular los correspondientes monoéteres, tales como éteres monoarílicos, por ejemplo éteres monofenílicos, y en particular mono- C_{1-26} -alquil éteres, por ejemplo etilen y propilenglicoles eterificados con alcoholes grasos, y las polieteraminas que pueden prepararse, por ejemplo, por conversión de un grupo OH terminal de los correspondientes poliéter alcoholes o por poliadición de óxidos de alquilen a aminas alifáticas preferentemente primarias. Se da preferencia aquí a polietilenglicoles, monoéteres de polietilenglicoles y polieteraminas. Los pesos moleculares promedio M_n de los poliéter alcoholes utilizados y de sus derivados se encuentran típicamente en el rango desde 200 a 10.000.

Se pueden lograr propiedades tensioactivos específicas para los aditivos al variar la relación de grupos polares respecto a apolares.

Estos aditivos tensioactivos aniónicos también son conocidos y están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres Sokalan® (BASF), Joncryl® (Johnson Polymer), Alcosperse® (Alco), Geropon® (Rhodia), Good-Rite® (Goodrich), Neoresin® (Avecia), Orotan® y Morez® (Rohm & Haas), Disperbyk® (Byk) y también Tegospers® (Degussa).

Los aditivos tensioactivos aniónicos útiles para su inclusión en estas preparaciones de pigmentos incluyen además aditivos basados en poliuretano.

En el sentido de la presente invención, el término "poliuretano" comprenderá no solo los productos puros de reacción de isocianatos polifuncionales con compuestos orgánicos que contienen hidroxilo reactivo al isocianato, sino también estos productos de reacción después de la funcionalización adicional mediante la adición de otros compuestos reactivos al isocianato, por ejemplo, los ácidos carboxílicos portadores de grupos amino primarios o secundarios. Estos aditivos destacan por su baja conductividad iónica y su pH neutro en comparación con otros aditivos tensioactivos. Los isocianatos polifuncionales útiles para la preparación de los aditivos son en particular diisocianatos, pero también se pueden usar compuestos que tienen tres o cuatro grupos isocianato. Se pueden usar isocianatos, tanto aromáticos como alifáticos.

Ejemplos de di- y triisocianatos preferentes son: Diisocianato de 2,4-tolileno (2,4-TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI), diisocianato de para-xilileno, 1,4-diisocianatobenceno, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 2,4-difenilmetano (2,4'-MDI) y triisocianatotolueno y también diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2-butil-2-etilpentametileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 2,2-bis(4-isocianatociclohexil)propano, diisocianato de trimetilhexano, isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 2,4'-metilenbis(ciclohexil), 1,4-diisocianato de cis-ciclohexano, 1,4-diisocianato de trans-ciclohexano y 1,3-diisocianato de 4-metilciclohexano (H-TDI).

Se apreciará que también se pueden usar mezclas de isocianatos. Se pueden citar a modo de ejemplo: mezclas de isómeros estructurales de diisocianato de 2,4-tolileno y triisocianatotolueno, son ejemplos las mezclas de 80 % en moles de diisocianato de 2,4-tolileno y 20 % en moles de diisocianato de 2,6-tolileno; mezclas de 1,4-diisocianato de cis y trans-ciclohexano; mezclas de diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno con diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona.

Los compuestos orgánicos reactivos al isocianato útiles incluyen preferentemente compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo reactivos al isocianato por molécula. Los compuestos útiles, sin embargo, incluyen además compuestos que tienen sólo un grupo hidroxilo reactivo al isocianato por molécula. Estos compuestos monofuncionalizados pueden sustituir parcial o totalmente a los compuestos que contienen al menos dos grupos hidroxilo reactivos al isocianato por molécula, en la reacción con el poliisocianato.

A continuación se citarán ejemplos de compuestos reactivos al isocianato particularmente preferentes, que tienen al menos dos grupos hidroxilo reactivos al isocianato por molécula.

Se trata de polieterdioles, poliesterdioles, poliesterdioles a base de lactona, dioles y trioles de hasta 12 átomos de carbono, ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxisulfónicos, ácidos dihidroxifosfónicos, policarbonatodioles, polihidroxiolfinas y polisiloxanos que tienen en promedio al menos dos grupos hidroxilo por molécula.

Los polieterdioles útiles incluyen, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de óxidos de C₂-C₄-alquileno, tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno y/o epiclorhidrina, los que se pueden obtener en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo trifluoruro de boro. Otros polieterdioles útiles se pueden obtener mediante (co)polimerización de estos compuestos en presencia de un iniciador que tiene al menos dos átomos de hidrógeno ácido, ejemplos de un iniciador son el agua, el etilenglicol, el tioglicol, el mercaptoetanol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,12-dodecanodiol, la etilendiamina, la anilina o el 1,2-di-(4-hidroxifenil) propano.

Ejemplos de polieterdioles particularmente adecuados son polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y politetrahidrofurano, y también sus copolímeros. El peso molecular M_n de los polieterdioles está preferentemente en el rango de 250 a 5.000 y más preferentemente en el rango de 500 a 2.500. Los compuestos reactivos al isocianato útiles incluyen además poliesterdioles (hidroxi poliésteres), que son de conocimiento común. Los poliesterdioles preferentes son los productos de reacción de dioles con ácidos dicarboxílicos o sus derivados reactivos, por ejemplo, anhídridos o ésteres de dimetilo. Los ácidos dicarboxílicos útiles incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados e insaturados y también aromáticos que pueden tener sustituyentes adicionales, tales como halógeno. Los ácidos dicarboxílicos alifáticos preferentes son ácidos α,ω-dicarboxílicos saturados no ramificados que comprenden de 3 a 22, y en particular de 4 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos particularmente adecuados son: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo.

Los dioles útiles incluyen en particular dioles alifáticos y cicloalifáticos saturados e insaturados. Los α,ω-dioles alifáticos particularmente preferentes son no ramificados y tienen de 2 a 12, en particular desde 2 a 8 y especialmente desde 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles cicloalifáticos preferentes se derivan del ciclohexano.

Ejemplos de dioles particularmente adecuados son: etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, cis-but-2-eno-1,4-diol, trans-but-2-eno-1,4-diol, 2-butino-1,4-diol, cis-1,4-di(hidroximetil)-ciclohexano y

trans-1,4-di(hidroximetil)ciclohexano. El peso molecular M_n , de los poliesterdioles está preferentemente en el rango de 300 a 5.000.

- 5 Los poliesterdioles a base de lactona útiles como compuesto reactivo al isocianato se basan en particular en ácidos ω -hidroxicarboxílicos alifáticos saturados no ramificados que tienen de 4 a 22 y preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono. También es posible utilizar ácidos ω -hidroxicarboxílicos ramificados en los que uno o más grupos $-\text{CH}_2-$ en la cadena de alqueno se reemplazan con $-\text{CH}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alquilo})--$.

Ejemplos de los ácidos ω -hidroxicarboxílicos preferentes son el ácido γ -hidroxibutírico y el ácido δ -hidroxivalérico.

Se apreciará que los dioles mencionados anteriormente también se pueden utilizar como compuestos reactivos al isocianato, en cuyo caso se aplican las mismas preferencias que anteriormente.

- 10 Los trioles, en particular los trioles que tienen de 3 a 12 átomos de carbono y especialmente los trioles que tienen de 3 a 8 átomos de carbono son igualmente útiles como compuestos reactivos al isocianato. El trimetilolpropano es un ejemplo de un triol particularmente adecuado. Los ácidos dihidroxicarboxílicos útiles como compuestos reactivos al isocianato son en particular ácidos dihidroxicarboxílicos alifáticos saturados que preferentemente comprenden de 4 a 14 átomos de carbono. El ácido dimetilolpropiónico (DMPA) es un ejemplo particularmente preferente de estos ácidos dihidroxicarboxílicos.

- 15 Los compuestos reactivos al isocianato útiles incluyen además los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos, tales como el ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico. El ácido dihidroxicarboxílico como se usa en la presente memoria también deberá comprender compuestos que comprenden más de una función carboxilo (o según el caso, puede ser función anhídrido o éster). Dichos compuestos se pueden obtener por reacción de compuestos dihidroxi con dianhídridos tetracarboxílicos, tales como dianhídrido piromelítico o dianhídrido ciclopentanotetracarboxílico, en una relación molar de 2:1 a 1,05:1 en una reacción de poliadición, y preferentemente tienen un peso molecular promedio M_n en el rango de 500 a 10.000.

- 20 Ejemplos de policarbonatodioles útiles son los productos de reacción del fosgeno con un exceso de dioles, en particular α,ω -dioles alifáticos saturados no ramificados que tienen de 2 a 12, en particular de 2 a 8 y especialmente de 2 a 4 átomos de carbono.

Las polihidroiolefinas útiles como un compuesto reactivo al isocianato son en particular α,ω -dihidroiolefinas, y se prefieren los α,ω -dihidroibutadienos.

- 25 Además, los polisiloxanos útiles como compuesto reactivo al isocianato comprenden en promedio al menos dos grupos hidroxilo por molécula. Los polisiloxanos particularmente adecuados comprenden en promedio de 5 a 200 átomos de silicio (promedio en número) y están especialmente sustituidos con grupos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alquilo, en particular grupos metilo.

Ejemplos de compuestos reactivos al isocianato que comprenden solo un grupo hidroxilo reactivo al isocianato son en particular ácidos monohidroxicarboxílicos y ácidos monohidroxisulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos.

- 30 En este sentido, al igual que los compuestos reactivos al isocianato antes mencionados, es posible añadir otros compuestos con grupos reactivos al isocianato, por ejemplo, ditioles, tioalcoholes, tales como tioetanol, aminoalcoholes, como etanolamina y N-metiletanolamina, o diaminas, tales como etilendiamina, de este modo preparar poliuretanos los que, al igual que los grupos uretano, portan adicionalmente grupos isocianurato, grupos alofanato, grupos urea, grupos biuret, grupos uretidiona o grupos carbodiimida. Otros ejemplos de tales compuestos reactivos al isocianato son los ácidos carboxílicos alifáticos y los ácidos sulfónicos cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos que portan al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios.

Se apreciará que también es posible añadir los correspondientes compuestos que tienen un solo grupo reactivo al isocianato, por ejemplo los monoalcoholes, las monoaminas primarias y secundarias, los ácidos monoaminocarboxílicos y sulfónicos, y los mercaptanos. Los niveles de utilización habituales varían hasta 10 % en moles, en base a.

- 35 Preferentemente, algunos o todos los grupos carboxilo de los productos de reacción están en forma de sal para poder asegurar la solubilidad en agua. Las sales útiles incluyen, por ejemplo, sales de metales alcalinos, tales como sales de sodio y potasio, y sales de amonio. Típicamente, los aditivos tienen pesos moleculares promedio M_n en el rango de 500 a 250.000.

- 40 Se pueden lograr propiedades tensioactivas específicas para los aditivos al variar la relación de grupos polares respecto a apolares. Tales aditivos tensioactivos aniónicos son conocidos y están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre Borch® GEN SN95 (Borchers).

Los aditivos tensioactivos aniónicos solubles en agua en base a ésteres de ácidos fosfóricos, fosfónicos, sulfúricos y/o sulfónicos de poliéteres se basan en particular en los productos de reacción de los poliéteres citados anteriormente con ácido fosfórico, pentóxido de fósforo y ácido fosfónico por una parte y ácido sulfúrico y ácido sulfónico por la otra.

En la reacción, los poliéteres se convierten en los correspondientes mono o diésteres fosfóricos y ésteres fosfónicos por una parte y los monoésteres sulfúricos y ésteres sulfónicos por la otra. Estos ésteres ácidos están presentes preferentemente en forma de sales solubles en agua, en particular como sales de metales alcalinos, especialmente sales de sodio y sales de amonio, pero también se pueden usar en forma de ácidos libres.

- 5 Los fosfatos y fosfonatos preferentes se derivan especialmente de los alcoholes grasos y oxo alcoxilados, en particular etoxilados, los alquifenoles, las aminas grasas, los ácidos grasos y los ácidos resínicos, y los sulfatos y sulfonatos preferentes se basan en particular en alcoholes grasos alcoxilados, especialmente etoxilados, alquifenoles y aminas, que incluyen aminas polifuncionales, tales como hexametilendiamina.

- 10 Tales aditivos tensioactivos aniónicos son conocidos y están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres de Nekal® (BASF), Tamol® (BASF), Crodafos® (Croda), Rhodafac® (Rhodia), Maphos® (BASF), Texapon® (Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprophor® (Rhodia) y Lutensit® (BASF).

Los aditivos aniónicos solubles en agua en base a ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído se basan en particular en ácido naftalensulfónico y también se usan preferentemente en forma de sal, en particular como sal de sodio. Su peso molecular promedio Mn está típicamente en el rango de 4.000 a 15.000.

- 15 Los aditivos también son conocidos y, por ejemplo, están disponibles comercialmente bajo el nombre de Tamol® (BASF).

La cantidad de tensioactivos está entre 3 y 40 % en peso, preferentemente entre 5 y 30, más preferentemente entre 10 y 25 % en peso, con respecto al peso total del colorante sólido.

- 20 El colorante sólido puede comprender uno o más aditivos. La elección del tipo de aditivo puede depender de la elección del pigmento y también del color deseado.

- 25 Los aditivos utilizados en el colorante sólido de acuerdo con la invención pueden ser, por ejemplo, agentes antiespumantes, aglutinantes, biocidas, estabilizadores UV, humectantes, estabilizadores de pH, modificadores de reología, secantes, promotores de adhesión, antioxidantes, tampones, agentes de coalescencia, extensores, agentes niveladores, neutralizantes, abrillantadores ópticos, nacarantes, plastificantes, aditivos poliméricos, conservantes, diluyentes reactivos, espesantes, adherentes y ceras.

Los aditivos pueden estar presentes en cantidades de hasta el 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso.

- 30 Uno de los aditivos que pueden estar presentes en el colorante sólido son los antioxidantes. Ejemplos de antioxidantes adecuados incluyen las clases bien conocidas de fenoles impedidos estéricamente, de aminas aromáticas, de tiosinergistas, de fosfitos y fosfonitos y de aminas impedidas estéricamente. Los antioxidantes en base a fenoles impedidos estéricamente comprenden, como un elemento básico esencial, un fenol sustituido con al menos un grupo terc-butilo orto y en particular con un grupo terc-butilo en ambas posiciones orto con respecto al grupo OH. La mayoría de los productos conocidos comprenden una pluralidad de estos elementos básicos, los que están unidos entre sí a través de varios elementos enlazadores.

- 35 Los antioxidantes en base a aminas aromáticas son principalmente diarilaminas, productos de condensación de amina-cetona, por ejemplo, condensados de anilina-acetona y p-fenilendiaminas sustituidas.

Ejemplos de tiosinergistas son las sales metálicas de ácidos dialquilditiocarbámico, dialquil ditioposfatos de zinc y ésteres (especialmente ésteres de dilaurilo, dimiristilo y diestearilo) del ácido tiodipropiónico.

Los antioxidantes en base a fosfitos y fosfonitos son típicamente los ésteres de los correspondientes ácidos de fósforo con fenoles sustituidos con alquilo, especialmente sustituidos con terc-butilo.

- 40 Los antioxidantes en base a en aminas impedidas estéricamente (HALS) comprenden, como un elemento básico esencial, una piperidina 2,6-dialquil-sustituida, en particular una sustituida con dimetilo, unida en la posición 4 a otros elementos básicos de piperidina a través de una amplia gama de elementos enlazadores.

Los antioxidantes son generalmente conocidos y se pueden obtener, por ejemplo, bajo los nombres de Irganox®, Irgaphos®, Chimassorb® e Irgastab® (Ciba), Topanol® (ICI), Hostanox® (Clariant) y Goodrite® (Goodyear).

- 45 Cuando la dispersión del pigmento líquido comprende un antioxidante, el contenido del antioxidante estará generalmente entre 0,1 % en peso y 5 % en peso, y preferentemente entre 0,1 % en peso y 2 % en peso, en base al peso total de la dispersión del pigmento líquido.

- 50 Preferentemente, la dispersión del pigmento líquido puede comprender además un agente antiespumante. Un agente antiespumante es un aditivo químico que reduce y dificulta la formación de espuma durante el procesamiento del colorante. Ejemplos de agentes antiespumantes son los aceites insolubles, los polidimetilsiloxanos, los copolímeros de poliéter siloxano y otras siliconas, ciertos alcoholes, estearatos y glicoles. Los agentes antiespumantes disponibles comercialmente son, por ejemplo, de Tego, Byk o Borchers.

La cantidad de agente antiespumante está entre 0,1 y 2 % en peso, preferentemente entre 0,1 y 1 % en peso, más preferentemente entre 0,1 y 0,5 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión del pigmento líquido.

5 La dispersión del pigmento líquido puede contener una pequeña cantidad de biocidas (entre 0,01 y 0,5 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión del pigmento líquido). Se pueden añadir biocidas a la dispersión del pigmento líquido para protegerla contra la infestación y el crecimiento biológico.

El colorante sólido de acuerdo con la invención puede contener cargas incoloras.

10 Las cargas son normalmente insolubles en el solvente y se seleccionan en particular de las siguientes clases químicas (se citan a modo de ejemplo, no solo productos de origen natural, sino también productos de origen sintético): óxidos e hidróxidos: naturales: óxido de aluminio y óxido de magnesio; sintéticos: hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio; dióxido de silicio y silicatos: naturales: cuarzo, cristobalita, kieselgur, talco, caolín, tierra de diatomeas, mica, wollastonita y feldespato; sintéticos: sílice de pirólisis, sílice precipitada, aluminosilicatos y aluminosilicatos calcinados; carbonatos: naturales: carbonatos de calcio y de magnesio, tales como calcita, creta, dolomita y magnesita; sintéticos: carbonato de calcio precipitado; sulfatos: naturales: sulfatos de bario y de calcio, como barita y yeso; sintéticos: sulfato de bario precipitado.

15 La cantidad de cargas incoloras está entre 0 y 60 % en peso. En una realización, la cantidad de carga incolora está entre 5 y 40 % en peso, con respecto al peso total del colorante sólido.

20 El colorante sólido de acuerdo con la invención puede comprender un aglutinante. Los aglutinantes pueden ser aglutinantes poliméricos que incluyen polímeros de látex y polímeros en solución. Los aglutinantes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, copolímeros acrílicos, copolímeros de estireno/acrílico, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/acrílico, copolímeros de éster de ácido vinil versático/acrílico, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de estireno/butadieno, poliésteres, polímeros modificados con aceite de secado tales como poliésteres y poliuretanos, poliamidas, ésteres epoxi, poliureas, poliuretanos, polisiloxanos, siliconas, copolímeros fluorados tales como fluoruro de vinilideno y mezclas de cualquiera de los aglutinantes poliméricos anteriores. Las pinturas base, tintes o colorantes pueden incluir un componente o componentes de un sistema reactivo multicomponente (por ejemplo, de dos componentes) para el aglutinante, tal como un componente de un sistema de isocianato-poliamina, isocianato-poliol, epoxi-poliamina, carbodiimida-poliácido, aziridina-poliácido, melamina-poliol o urea formaldehído-poliol. La cantidad de aglutinante está entre 0 y 15 % en peso, o por ejemplo 1 y 10 % en peso, o 3 y 7 % en peso, con respecto al peso total del colorante sólido.

30 La temperatura de transición vítrea para el aglutinante polimérico puede ser, por ejemplo, de aproximadamente -20 a aproximadamente +60 °C.

La invención también se refiere a una dispersión del pigmento líquido que se puede utilizar para preparar el colorante sólido de acuerdo con la invención.

La dispersión del pigmento líquido comprende

- 35 a) 15 - 75 % en peso de un pigmento
b) 20 - 70 % en peso de solvente
c) 5 - 30 % en peso de tensioactivo

en la que el % en peso es con respecto al peso total de la dispersión del pigmento líquido.

En una realización preferente, la dispersión del pigmento líquido comprende

- 40 a) 50 - 75 % en peso de un pigmento
b) 25 - 60% en peso de un solvente
c) 5 - 20 % en peso de tensioactivo
d) 0 - 30 % en peso de carga incolora
e) 0,1 - 5 % en peso de aditivos

en la que el % en peso es con respecto al peso total de la dispersión del pigmento líquido.

45 El pigmento, solvente, tensioactivo, carga incolora y aditivos son como se definieron anteriormente para el colorante sólido.

La invención también se refiere a un procedimiento para fabricar un colorante sólido. El procedimiento para fabricar el colorante sólido de acuerdo con la invención que comprende las siguientes etapas:

- a. Proporcionar una dispersión del pigmento líquido que contiene 15-75 % en peso de un pigmento, 20-70 % en peso de solvente y 5-30 % en peso de tensioactivo, en la que el % en peso es con relación al peso total de la dispersión del pigmento líquido
 - b. Pulverizar la dispersión del pigmento líquido para obtener gotitas de la dispersión del pigmento líquido,
 - 5 c. Congelar las gotitas de dispersión del pigmento líquido mediante un flujo frío de un gas que tiene una temperatura entre -10 y -200 °C, más preferentemente entre -50 y -100 °C, para obtener un colorante congelado,
 - d. Liofilizar el colorante congelado para obtener el colorante sólido,
- en el que los pigmentos se eligen de los pigmentos de óxidos/hidróxidos, los pigmentos de óxidos metálicos mixtos, los pigmentos de negro carbón, los monoazos, el naftol AS, la bencimidazolona, la isoindolin(ona)a y los pigmentos policíclicos,
- 10 en el que los tensioactivos son aditivos tensioactivos no iónicos y/o aniónicos solubles en agua, o tensioactivos no iónicos en base a poliéteres, y
- en el que la pulverización se realiza mediante el uso de una boquilla de pulverización vibratoria que tiene un diámetro de boquilla entre 0,1 y 0,4 mm y en el que la boquilla de pulverización vibratoria funciona con una vibración entre 200 y 2.000 Hz.
- 15 Preferentemente, las gotitas preparadas en la etapa b) son de tamaño uniforme. Preferentemente, las gotitas se congelan en la etapa c) antes de que pueda producirse el contacto entre gotitas individuales, para evitar la aglomeración de gotitas.
- Preferentemente, el solvente es agua.
- 20 La pulverización de la dispersión del pigmento líquido se puede realizar por cualquier medio. La pulverización se realiza generalmente mediante el uso de una boquilla de pulverización. En la boquilla de pulverización se atomiza la dispersión del pigmento líquido, para descomponer la dispersión del pigmento líquido en gotitas. Las boquillas de pulverización pueden tener una o más salidas. Ejemplos de boquillas de pulverización son boquillas de un solo fluido, boquillas de dos fluidos, boquillas vibratorias, atomizadores rotativos y atomizadores ultrasónicos. La pulverización se
- 25 realiza preferentemente mediante el uso de una boquilla de pulverización vibratoria. La boquilla de pulverización vibratoria tiene un diámetro de boquilla entre 0,1-0,4 mm, preferentemente entre 0,15 y 0,35 mm, más preferentemente entre 0,18 y 0,32 mm. La vibración tiene lugar con una frecuencia entre 200 y 2000 Hz, más preferentemente entre 500 y 1200 Hz.
- 30 Es preferente que la pulverización proporcione gotitas uniformes. El tamaño de la gotita es, por ejemplo, entre 100 y 5.000 µm, preferentemente entre 400 y 1.400 µm, más preferentemente entre 500 y 1.300 µm o entre 600 y 1.000 µm.
- Las gotitas de dispersión líquida preferentemente se congelan antes de que puedan entrar en contacto entre sí y comenzar a aglomerarse nuevamente. Para este propósito, es preferente una etapa de enfriamiento rápido, que permita que las gotitas individuales solidifiquen y evite la aglomeración de las gotitas individuales. El enfriamiento rápido se puede realizar preferentemente con un gas a baja temperatura. El aire se puede enfriar con enfriadores, con
- 35 dióxido de carbono líquido o con otros medios. El gas de baja temperatura tiene preferentemente una temperatura entre -10 y -200 °C, más preferentemente entre -60 y -150 °C, o entre -50 y -100 °C.
- Preferentemente, se usa un flujo frío de gas nitrógeno que tiene una temperatura entre -10 y -200 °C, más preferentemente entre -50 y -100 °C como medio de enfriamiento para congelar rápidamente las gotitas individuales.
- 40 Las gotitas de la dispersión líquida congelada se liofilizan para eliminar la mayor parte del solvente de las gotitas. Al liofilizar el solvente se sublima fuera de las gotitas, lo que da lugar a una estructura de poros abiertos de las partículas.
- En la etapa de congelación, las gotitas de dispersión líquida se llevan a una temperatura entre -10 °C y -200 °C, preferentemente entre -50 y -100 °C. Cuando las gotitas de la dispersión líquida se congelan por contacto preferentemente con un gas enfriado directamente después de la pulverización, esta etapa de congelación es igual a la etapa de precongelación en la liofilización. Cuando las gotitas se congelan de otra manera, es posible que sea
- 45 necesaria una etapa de precongelación para llevar el colorante congelado a una temperatura adecuada para iniciar la etapa de secado primario.
- La liofilización se realiza a presión subatmosférica (vacío). La presión está típicamente por debajo de 6 mbar, preferentemente por debajo de 1 mbar, más preferentemente por debajo de 0,1 mbar. La temperatura durante el procedimiento de liofilización es típicamente <30 °C.
- 50 La invención se refiere al uso de colorantes sólidos para teñir composiciones de pintura.
- La invención también se refiere a un sistema para teñir una composición de pintura base, que comprende

a) Al menos una composición de pintura base envasada en un recipiente con un volumen de aproximadamente 0,2 a 20 L equipado con una tapa que se puede abrir y volver a cerrar, tapón u otro cierre para una abertura a través de la cual se puede dispensar un colorante desde un dispensador de colorante automático o manual a la composición de pintura base; y

- 5 b) Una gama de colorantes que se envasan en recipientes con un volumen de 0,5 a 5 litros provistos de un dispensador de colorante desde el que se puede dispensar colorante a la composición de pintura base,

por lo cual el colorante es un colorante sólido y la dispensación del colorante sólido se realiza de forma volumétrica.

Preferentemente, la relación S/A [desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula/tamaño promedio de partícula] del colorante sólido es <25 %, preferentemente <22 % y más preferentemente <20 %. Preferentemente, el tamaño promedio de partícula de los colorantes sólidos varía entre 400 y 1.400 µm, preferentemente entre 500 y 1.300 µm, más preferentemente entre 600 y 1.000 µm.

La dosificación volumétrica es la dosificación de un volumen predeterminado del colorante sólido. El volumen predeterminado se puede dosificar midiendo un volumen inicial del colorante sólido en un dispensador de colorante, seguido de la dosificación del colorante sólido hasta que se alcanza un volumen final, en el que el volumen predeterminado es la diferencia entre el volumen inicial y final. Alternativamente, se puede determinar el tiempo necesario para dispensar un cierto volumen predeterminado, cuando el dispensador de colorante dosifica un volumen constante o conocido por tiempo.

Figuras.

La Figura 1 se refiere a un ejemplo de una distribución de tamaño de partículas de partículas preparadas mediante un procedimiento de secado por pulverización.

La Figura 2 se refiere a partículas preparadas con el procedimiento de acuerdo con la invención.

La Figura 3 muestra el equipo de prueba para la dosificación volumétrica de las partículas sólidas del pigmento.

El equipo de prueba contiene un recipiente 1, que tiene una abertura 2 para descargar las partículas sólidas, un émbolo 3 que se puede mover hacia arriba y hacia abajo para abrir o cerrar la abertura 2 del recipiente 1 para liberar las partículas sólidas 4.

Ejemplos

Se ha preparado un número de ejemplos para ilustrar la invención. Las composiciones de la dispersión del pigmento líquido (LPD) para preparar colorantes sólidos (SC) se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Lista de recetas y materiales usados

Materia prima	Constitución química	Amarillo Óxido		Azul		Verde		Rojo	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
		LPD	SC	LPD	SC	LPD	SC	LPD	SC
Índice del pigmento		PY42	PY42	PB 15:3	PB 15:3	PG7	PG7	PR 254	PR 254
		% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Agua		41,4	1,35	61,3	1,74	39,4	1,67	36,8	1,86
Antiespumante	Silicona	0,15	0,14	0,38	0,37	0,49	0,51	0,24	0,22
Tensioactivos	Éster de difosfato en base a alcohol etoxilato	11,94	10,37	13,64	11,85	15,38	14,49	5,87	4,91
Pigmento PB15:3	Azul de ftalocianina			23,97	46,28				
Pigmento PY42	Óxido de Hierro Amarillo	45,59	88,02						
Pigmento PG7	Verde de ftalocianina					39,71	83,13		

Pigmento PR254	Di-ceto-pirrolo-pirrol (DPP)							50,0	92,96
Biocida		0,58	0,11	0,73	0,14	0,95	0,20	0,25	0,05
LPD = dispersión del pigmento líquido SC = colorante sólido									

Experimento 1: Preparación de una dispersión del pigmento líquido

Las cantidades de materias primas necesarias para preparar la dispersión del pigmento líquido se indican en las recetas (tabla 1). Primero, los líquidos se pesan en un recipiente de 10 litros mediante el uso de una balanza. El recipiente se coloca bajo un disolventor de alto cizallamiento. Los materiales sólidos (cantidades pesadas de antemano en una lata) se añaden lentamente mediante el uso de una cuchara. La cizalladura del disolventor debe ajustarse de manera que un vórtice sea visible en todo momento durante la adición de los sólidos. Después de añadir todos los sólidos, la viscosidad se mide en un reómetro Stormer y la viscosidad se ajusta antes de la fase de molienda (típicamente entre 70 y 120 Unidades Krebs (KU)) mediante la adición de agua. La dispersión se muele en un molino de perlas hasta un tamaño de partícula típicamente $<15 \mu\text{m}$. La medición del tamaño de partícula se realiza con un calibre Hegman (de acuerdo con SFS-ISO 1524). Se miden la viscosidad, la intensidad del color y el tono del color (de acuerdo con el laboratorio CIE) y la dispersión del pigmento líquido se diluye a la viscosidad y el color estándar requeridos.

Tabla 2: Mediciones de las dispersiones del pigmento líquido

	Amarillo Óxido	Azul	Verde	Rojo
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
	LPD	LPD	LPD	LPD
Índice del pigmento	PY42	PB15:3	PG7	PR254
Viscosidad	62 KU	67 KU	65 KU	65 KU
Finura	$<15 \mu\text{m}$	$<15 \mu\text{m}$	$<15 \mu\text{m}$	$<15 \mu\text{m}$
dE contra Std dev	0,35	0,52	0,19	0,26
CS contra Std dev	1,8	0,7	1,1	1,6

Experimento 2: Preparación de un colorante sólido por el procedimiento comparativo A

Producción de colorantes sólidos mediante secado por pulverización:

(a) atomización de una suspensión con la ayuda de una boquilla monomaterial realizada en una torre de pulverización;

(b) poner las gotitas generadas en la etapa (a) en contacto con aire para secarlas y dar gránulos con un contenido de humedad residual dado. La temperatura de entrada del gas en la torre de pulverización es 165°C . La temperatura de salida del gas es 70°C .

(c) separación de los gránulos de la corriente de gas.

Se han formado gránulos irregulares que tienen una gran distribución del tamaño de partícula y baja porosidad (valores BET generalmente $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, y especialmente $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$). El S/A típicamente varía entre 40 y 60 (ver la tabla 4).

Experimento 3: Preparación de un colorante sólido por el procedimiento B

Con una boquilla vibratoria se forman gotitas de la dispersión del pigmento líquido, que se enfrían inmediatamente en un tubo que contiene una corriente de gas nitrógeno frío (en contracorriente a las partículas) que tiene una temperatura entre aproximadamente -78°C y -70°C . Las gotitas congeladas se recogen en un recipiente y se liofilizan en un liofilizador (presión 0,1 mbar y temperatura 25°C)

La boquilla vibratoria tiene preferentemente un diámetro de 0,3 mm. Una frecuencia utilizada típica de 500 Hz, amplitud de 400 mV y presión de 110 mbar. Se obtienen partículas de colorante sólido muy bien definidas, con una distribución del tamaño de partícula estrecha con S/A entre 5 y 20 (ver tabla 4).

Experimento 4: Diferencia de solubilidad debido al tamaño de partícula de las esferas

Para usar los colorantes sólidos en la práctica, el tiempo máximo de agitación (mediante el uso de un agitador de pintura) para desarrollar la intensidad del color completa en la pintura es de 2 minutos. El tamaño de las esferas puede influir en la solubilidad del colorante sólido.

Se preparó una dispersión del pigmento líquido del pigmento Amarillo Óxido de acuerdo con el experimento 1, mediante el uso de la receta proporcionada en la tabla 1 (columna 3). A partir de esta dispersión del pigmento líquido, se prepararon colorantes sólidos mediante el uso del procedimiento B como se describe en el experimento 3, lo que dio como resultado colorantes sólidos con la receta proporcionada en la tabla 1 (columna 4). En función del tamaño de la boquilla vibratoria se han obtenido diferentes fracciones.

El colorante sólido se ha dividido en fracciones con diferentes tamaños de partícula (0-250, 250-500, 500-710, 710-1.000, 1.000-1.400, 1.400-2.000 µm) mediante el uso de tamices con diferentes mallas.

De cada fracción se añadieron 1,3 gramos a 100 gramos de una pintura blanca acrílica en un bote de plástico de 120 ml (altura 70 mm, diámetro 50 mm). Estas mezclas se agitaron durante diferentes tiempos (t= 1, 2, 3, 4, 5 y 6 min) en un agitador de pintura vibratorio (por ejemplo, Vibro ST de Corob). Después de cada tiempo de agitación se abrieron las muestras, se extrajo una parte de la pintura y se hizo un trazo sobre una cartulina en blanco y negro mediante un aplicador de bloques de 150 µm.

La intensidad del color de todas las muestras se ha medido mediante el uso de un espectrofotómetro (medición en el eje Z, de acuerdo con LAB Color Space). Se ha utilizado como estándar la muestra con el tamaño de partícula más pequeño (0-250 µm) y agitada durante 6 minutos. Todas las demás muestras se han medido contra este estándar. Se mide la intensidad del color entre el estándar y las muestras y la diferencia se presenta en % en la tabla 2. Cuando la diferencia en la intensidad del color entre el estándar y la muestra es <2 %, las partículas se consideran disueltas.

Tabla 3: Desarrollo de la intensidad del color a diferentes tamaños de partículas

	Desarrollo de la intensidad del color [Fz %], estándar 0-250 µm, tiempo de agitación de 6 min						
	Tamaño de la fracción						
Tiempo de mezclado	0-250 µm	250-500 µm	500-710 µm	710-1.000 µm	1.000-1.400 µm	1.400-2.000 µm	2.000-2.500 µm
1 min	-2,79	-17,24	-73,2	-90,73	-93,84	-95,45	-95,53
2 min	-1,32	-0,2	0,13	0,02	-0,87	-34,39	-58,22
3 min	-0,87	0	0,55	0,86	0,69	1,61	1,76
4 min	-0,4	0,62	0,99	0,95	0,82	2,17	3,74
5 min	-0,12	0,46	0,91	1,62	1,27	2,08	3,77
6 min	STD	0,76	1,44	1,44	1,53	2,57	4,19

El tamaño de partícula de las esferas influye en la solubilidad de las esferas en la pintura. El tamaño de partícula de las esferas más grandes debe ser <1.400 µm para evitar que el tamaño de partícula influya en la solubilidad de las esferas en la pintura dentro del tiempo máximo de agitación requerido de 2 minutos.

Experimento 5: Diferencia de PSD debido al procedimiento de producción utilizado para los colorantes sólidos

Un factor importante para la dosificación volumétrica precisa del dosificador o específicamente de la unidad de dosificación, es la variación en el tamaño de partícula del polvo.

Para determinar el tamaño de partícula y la distribución de las partículas se ha utilizado un analizador OCCHIO ZEPHYR ESR. El analizador proporciona un análisis preciso del tamaño y la forma de los polvos que fluyen libremente con un tamaño de partícula desde 20 µm a 30 mm. El analizador OCCHIO ZEPHYR ESR funciona de acuerdo con la norma ISO 13322-1 Static image analysis Primera edición 2004-12-01.

Cada muestra se proporcionó a un alimentador vibratorio donde se transportó a un eje de caída para obtener la dispersión por gravedad de la muestra en el analizador OCCHIO ZEPHYR ESR. A partir de entonces, la cámara tomó fotografías de todas las partículas en el foco. Para cada muestra se analizó el tamaño de partícula de 50.000 partículas. La evaluación estadística se realizó con el uso del software CALLISTO.

Se han preparado dispersiones del pigmento líquido de los pigmentos Amarillo Óxido, Azul, Verde y Rojo de acuerdo con el experimento 1, mediante el uso de las recetas proporcionadas en la tabla 1 (columnas 3, 5, 7 y 9). A partir de estas dispersiones del pigmento líquido, se prepararon colorantes sólidos mediante el uso del procedimiento A y el procedimiento B como se describe en el experimento 2 y 3, lo que dio como resultado colorantes sólidos con recetas como se indica en la tabla 1 (columnas 4, 6, 8 y 10).

En la tabla 4 se ofrece un sumario de los resultados de las mediciones de PSD. El Mín-Máx y el factor S/A [desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula/tamaño promedio de partícula] (%) son una medida de la homogeneidad en el tamaño y la distribución del colorante sólido, que es una indicación importante de la fluidez. Se requiere una fluidez perfecta para una dispensación volumétrica óptima de las esferas. Las Figuras 1 y 2 son ejemplos de la diferencia en PSD mediante el uso de diferentes procedimientos para producir las esferas.

Los resultados muestran que las esferas de colorante sólido del procedimiento A tienen un tamaño relativamente muy pequeño en comparación con las esferas de colorante sólido del procedimiento B. Además, las esferas del procedimiento B muestran una variación de tamaño mucho menor que las esferas del procedimiento A. La homogeneidad en tamaño (S/A <25 %, preferentemente <20 %) observada en las esferas del procedimiento B es una indicación importante de la excelente capacidad de flujo de estas esferas.

Tabla 4: Datos del colorante de esfera (diámetro ISO) para diferentes tipos de esferas y de colorantes sólidos

Colorante sólido	Procedimiento de producción	Tamaño de la esfera (diámetro interior ISO) (μm) S/A (%)			
		Mín - Máx	Promedio (A)	Estándar Desviación (3σ) (S)	Desviación Estándar / Promedio de S/A (%)
Azul PB15:3	A	22,5-561	198	106	53 %
	B	560-1.350	890	146	16 %
Amarillo Óxido PY42	A	22,5-645	329	132	40 %
	B	593-1.375	978	141	14 %
Verde PG7	A	22,5-921	347	162	47 %
	B	225-1.221	783	160	20 %
Rojo PR254	A	22,5-645	190	112	59 %

Experimento 6: Ensayo de dosificación volumétrica de colorantes sólidos

Se construye un dispositivo de prueba para probar la dosificación volumétrica de las partículas sólidas. Este dispositivo se ilustra esquemáticamente en la Figura 3. La unidad de prueba contiene una vasija o recipiente 1 que tiene una abertura 2 para dosificar las partículas sólidas. La abertura puede abrirse o cerrarse mediante un émbolo 3, que puede moverse hacia arriba y hacia abajo. Durante el tiempo que se abre el émbolo, se dosificará por gravedad un cierto volumen de colorante sólido.

La dosificación volumétrica de dos muestras se ha probado con el dispositivo como se ilustra en la Figura 3.

Se ha utilizado el siguiente procedimiento de prueba: E

El émbolo se mueve hacia abajo, lo que significa que la unidad de dosificación está cerrada. El recipiente 1 está parcialmente lleno con esferas sólidas. El émbolo se mueve hacia arriba, lo que inicia la dosificación de colorante sólido a través de la abertura 2 durante un período de tiempo determinado. El émbolo se vuelve a mover hacia abajo para cerrar la unidad de dosificación. La cantidad de esferas se mide por el peso, mediante el uso de la densidad compacta para determinar el volumen.

En la primera prueba, el embudo se llenó con Amarillo Óxido PY42, producido con el procedimiento de producción B (ver el experimento 5, tabla 4). El tamaño de partícula varía entre 593-1.375 μm , con una distribución del tamaño de partícula estrecha (S/A es 14 %). Con un émbolo cerrado no hubo fugas de partículas. Al llenar el embudo la muestra lucía homogénea; no se notó diferencia en el tamaño de partícula entre la parte superior e inferior de la muestra.

En la segunda prueba (comparativa), el embudo se llenó con esferas sólidas de Amarillo Óxido PY42, producidas con el procedimiento de producción A (ver el experimento 5, tabla 4). El tamaño de partícula varía entre 22,5 y 645 μm y la S/A es del 40 %, lo que significa que la distribución del tamaño de partícula es muy amplia. Incluso cuando el émbolo 3 estaba cerrado, las pequeñas partículas de fracción comenzaron a caer a través de la abertura (pequeña) entre el émbolo 3 y la abertura 2.

Debido a la fuga de partículas pequeñas y la falta de homogeneidad de las partículas en el recipiente 1, la dosificación de las partículas fue inexacta y poco fiable. Además, se observó que durante el llenado del embudo, las partículas más grandes salían a la superficie, mientras que las partículas más pequeñas se movían hacia el fondo. Se espera que esto resultará en una dosificación volumétrica inexacta.

De las pruebas anteriores se puede concluir que se necesita una distribución del tamaño de partícula pequeña para una dosificación volumétrica precisa. Y esta dosificación volumétrica se vuelve imposible cuando el tamaño de partícula de los colorantes sólidos es demasiado pequeño.

REIVINDICACIONES

1. Un colorante sólido que comprende

- a. 30-97 % en peso de un pigmento;
- b. menos del 5 % en peso de un solvente;
- 5 c. 3-40 % en peso de tensioactivos;

en el que los pigmentos se eligen de los pigmentos de óxidos/hidróxidos, los pigmentos de óxidos metálicos mixtos, los pigmentos de negro carbón, los monoazos, el naftol AS, la bencimidazolona, la isoindolin(ona)a y los pigmentos policíclicos,

10 en el que los tensioactivos se seleccionan del grupo de aditivos tensioactivos no iónicos y/o aniónicos solubles en agua o tensioactivos no iónicos en base a poliéteres,

y en el que la relación S/A [desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula/tamaño promedio de partícula] del colorante sólido es <25 %, preferentemente <22 % y más preferentemente <20 %, en el que el % en peso es relativo al total del peso del colorante sólido y en el que la distribución del tamaño de partícula se determina con la dispersión de la luz, con análisis de imagen totalmente automatizado, de acuerdo con la ISO 13322-1 Static image analysis Primera edición 2004-12-01, mediante el uso del analizador OCCHIO ZEPHYR ESR.

2. El colorante sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tamaño promedio de partícula varía entre 400 y 1.400 µm, preferentemente entre 500 y 1.300 µm, más preferentemente entre 600 y 1.000 µm.

3. El colorante sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el colorante comprende

- a. 50-90 % en peso de un pigmento;
- 20 b. Menos del 3 % en peso de un solvente;
- c. 5-30 % en peso de tensioactivos;
- d. 0,1-5 % en peso de aditivos;
- e. 0-20 % en peso de carga incolora;
- f. 0-10 % en peso de aglutinante;

25 en el que la relación S/A [desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula/tamaño promedio de partícula] del colorante sólido es <25 %, preferentemente <22 % y más preferentemente <20 %, en el que el colorante sólido tiene un tamaño promedio de partícula entre 400 y 1.400 µm, preferentemente entre 500 y 1.300 µm, más preferentemente entre 600 y 1.000 µm, y en el que el % en peso es con relación al peso total del colorante sólido.

4. El colorante sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el colorante comprende 0,1 % en peso a 5 % en peso de un antioxidante, preferentemente entre 0,1 % en peso y 2 % en peso, en base al peso total del colorante sólido.

5. El colorante sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el colorante comprende una cantidad de 0,1 % en peso a 2 % en peso de agente antiespumante, preferentemente entre 0,1 y 1 % en peso, más preferentemente entre 0,1 y 0,5 % en peso.

6. El colorante sólido de acuerdo con la reivindicación 1-5, en el que dicho pigmento se selecciona del grupo de mezclas inorgánicas, orgánicas, de pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, óxidos metálicos, aluminio, antimonio, bismuto, boro, cromo, cobalto, galio, indio, hierro, lantano, litio, magnesio, manganeso, molibdeno, neodimio, níquel, niobio, silicio, estaño, titanio, vanadio o zinc.

7. El colorante sólido de acuerdo a la reivindicación 1-5, en el que dicho pigmento se selecciona del grupo de pigmentos monoazo: C.I. Pigmento Marrón 25; C.I. Pigmento Naranja 5, 13, 36, 38, 64 y 67; C.I. Pigmento Rojo 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 1 12, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 y 251; C.I. Pigmento Amarillo 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 y 191; C.I. Pigmento Violeta 32; pigmentos disazo: C.I. Pigmento Naranja 16, 34, 44 y 72; C.I. Pigmento Amarillo 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 1 13, 126, 127, 155, 174, 176, 180 y 188; pigmentos de condensación disazo: C.I. Pigmento Amarillo 93, 95 y 128; C.I. Pigmento Rojo 144, 166, 214, 220, 221, 242 y 262; C.I. Pigmento Marrón 23 y 41; pigmentos de antantrona: C.I. Pigmento Rojo 168; pigmentos de antraquinona: C.I. Pigmento Amarillo 147, 177 y 199; C.I. Pigmento Violeta 31; pigmentos de antrapirimidina: C.I. Pigmento Amarillo 108; pigmentos de quinacridona: C.I. Pigmento Naranja 48 y 49; C.I. Pigmento Rojo 122, 202, 206 y 209; C.I. Pigmento Violeta 19; pigmentos de quinoftalona: C.I. Pigmento Amarillo 138; Pigmentos de

- dicetopirrololpirroles: C.I. Pigmento Naranja 71, 73 y 81; C.I. Pigmento Rojo 254, 255, 264, 270 y 272; pigmentos de dioxazina: C.I. Pigmento Violeta 23 y 37; C.I. Pigmento Azul 80; pigmentos de flavantrona: C.I. Pigmento Amarillo 24; pigmentos de indantrona: C.I. Pigmento Azul 60 y 64; pigmentos de isoindolina: C.I. Pigmento Naranja 61 y 69; C.I. Pigmento Rojo 260; C.I. Pigmento Amarillo 139 y 185; pigmentos de isoindolinona: C.I. Pigmento Amarillo 109, 110 y 173; pigmentos de isoviolantrona: C.I. Pigmento Violeta 31; pigmentos de complejos metálicos: C.I. Pigmento Rojo 257; C.I. Pigmento Amarillo 1 17, 129, 150, 153 y 177; C.I. Pigmento Verde 8; pigmentos de perinona: C.I. Pigmento Naranja 43; Pigmento Rojo 194; pigmentos de perileno: C.I. Pigmento Negro 31 y 32; C.I. Pigmento Rojo 123, 149, 178, 179, 190 y 224; C.I. Pigmento Violeta 29; pigmentos de ftalocianina: C.I. Pigmento Azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; C.I. Pigmento Verde 7 y 36; pigmentos de piratrón: C.I. Pigmento Naranja 51; C.I. Pigmento Rojo 216; pigmentos de pirazoloquinazolona: C.I. Pigmento Naranja 67; C.I. Pigmento Rojo 251; pigmentos de tioíndigo: C.I. Pigmento Rojo 88 y 181; C.I. Pigmento Violeta 38; pigmentos de triarilcarbonio: C.I. Pigmento Azul 1, 61 y 62; C.I. Pigmento Verde 1; C.I. Pigmento Rojo 81, 81:1 y 169; C.I. Pigmento Violeta 1, 2, 3 y 27; C.I. Pigmento Negro 1 (negro anilina); C.I. Pigmento Amarillo 101 (amarillo de aldazina); C.I. Pigmento Marrón 22. Ejemplos de pigmentos inorgánicos adecuados son: pigmentos blancos: dióxido de titanio (C.I. Pigmento Blanco 6), blanco de zinc, óxido de zinc de grado de pigmento; sulfuro de zinc, litopona; pigmentos negros: óxido de hierro negro (C.I. Pigmento Negro 1 1), negro hierro manganeso, negro espinela (C.I. Pigmento Negro 27); negro carbón (C.I. Pigmento Negro 7), pigmentos cromáticos: óxido de cromo, verde hidrato de óxido de cromo; verde cromo (C.I. Pigmento Verde 48); verde cobalto (C.I. Pigmento Verde 50); verde ultramarino; azul cobalto (C.I. Pigmento Azul 28 y 36; al. Pigmento Azul 72); Azul ultramarino; azul de manganeso; violeta ultramarino; violeta cobalto y violeta manganeso; óxido de hierro rojo (C.I. Pigmento Rojo 101); sulfoselenuro de cadmio (C.I. Pigmento Rojo 108); sulfuro de cerio (C.I. Pigmento Rojo 265); rojo molibdato (C.I. Pigmento Rojo 104); rojo ultramarino; marrón óxido de hierro (C.I. Pigmento Marrón 6 y 7), marrón mixto, fases de espinela y fases de corindón (C.I. Pigmento Marrón 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 y 40), amarillo cromo titanio (C.I. Pigmento Marrón 24), naranja cromo; sulfuro de cerio (C.I. Pigmento Naranja 75); amarillo óxido de hierro (C.I. Pigmento Amarillo 42); amarillo de níquel titanio (C.I. Pigmento Amarillo 53; C.I. Pigmento Amarillo 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 y 189); amarillo cromo titanio; fases de espinela (C.I. Pigmento Amarillo 1 19); sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio y zinc (C.I. Pigmento Amarillo 37 y 35); amarillo de cromo (C.I. Pigmento Amarillo 34); vanadato de bismuto (C.I. Pigmento Amarillo 184).
8. El colorante sólido de acuerdo con la reivindicación 1-7, en el que dichos tensioactivos se seleccionan del grupo de óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno y poli(óxidos de feniletileno), Tetronic®, Pluronic® y Pluriol® (BASF), Atlas®, Symperonic, (Uniquema), Emulgator WN y 386 (Lanxess) y también Rhodasurf, Soprophor® (Rhodia), Genopol (Clariant), Dowfax (Dow), Berol, Duomeen, Ethomeen (Akzo), Ethylan, (Akcros).
9. Un procedimiento de fabricación de un colorante sólido, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:
- Proporcionar una dispersión del pigmento líquido que contiene 15-75 % en peso de un pigmento, 20-70 % en peso de solvente y 5-30 % en peso de tensioactivo, en la que el % en peso es con relación al peso total de la dispersión del pigmento líquido
 - Pulverizar la dispersión del pigmento líquido para obtener gotitas de la dispersión del pigmento líquido,
 - Congelar las gotitas de la dispersión del pigmento líquido mediante un flujo frío de un gas que tiene una temperatura entre -10 y -200 °C, más preferentemente entre -50 y -100 °C, para obtener un colorante congelado,
 - Liofilizar el colorante congelado para obtener el colorante sólido,
- en el que los pigmentos se eligen de los pigmentos de óxidos/hidróxidos, los pigmentos de óxidos metálicos mixtos, los pigmentos de negro carbón, los monoazos, el naftol AS, la bencimidazolona, la isoindolin(ona)a y los pigmentos policíclicos,
- en el que los tensioactivos son aditivos tensioactivos no iónicos y/o aniónicos solubles en agua, o tensioactivos no iónicos en base a poliéteres,
- y
- en el que la pulverización se realiza mediante el uso de una boquilla de pulverización vibratoria que tiene un diámetro de boquilla entre 0,1 y 0,4 mm y en el que la boquilla de pulverización vibratoria funciona con una vibración entre 200 y 2.000 Hz.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los solventes se eligen entre agua, alcoholes y glicoles.
11. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9-10, en el que la dispersión líquida contiene entre 50 y 95 % en peso de sólidos, con respecto al total de la dispersión líquida.

12. Uso del colorante sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 u obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-11, para teñir composiciones de pintura.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la dosificación de colorante sólido se realiza de forma volumétrica.
- 5 14. Composiciones de pintura que comprenden un colorante sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, o preparadas de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-11.
15. Sistema para teñir la composición de pintura base, que comprende
- 10 a. Al menos una composición de pintura base de color claro envasada en un recipiente con un volumen de aproximadamente 0,2 a 20 L equipado con una tapa que se puede abrir y volver a cerrar, tapón u otro cierre para una abertura a través de la cual se puede dispensar un colorante desde un dispensador de colorante automático o manual a la composición de pintura base; y
- b. Una gama de colorantes que se envasan en recipientes con un volumen desde 0,5 a 5 litros provistos de un dispensador de colorante desde el que se puede dispensar el colorante a la composición de pintura base,
- 15 en el que el colorante es un colorante sólido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-8 u obtenido en el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-11 y la dispensación del colorante sólido se realiza de forma volumétrica.

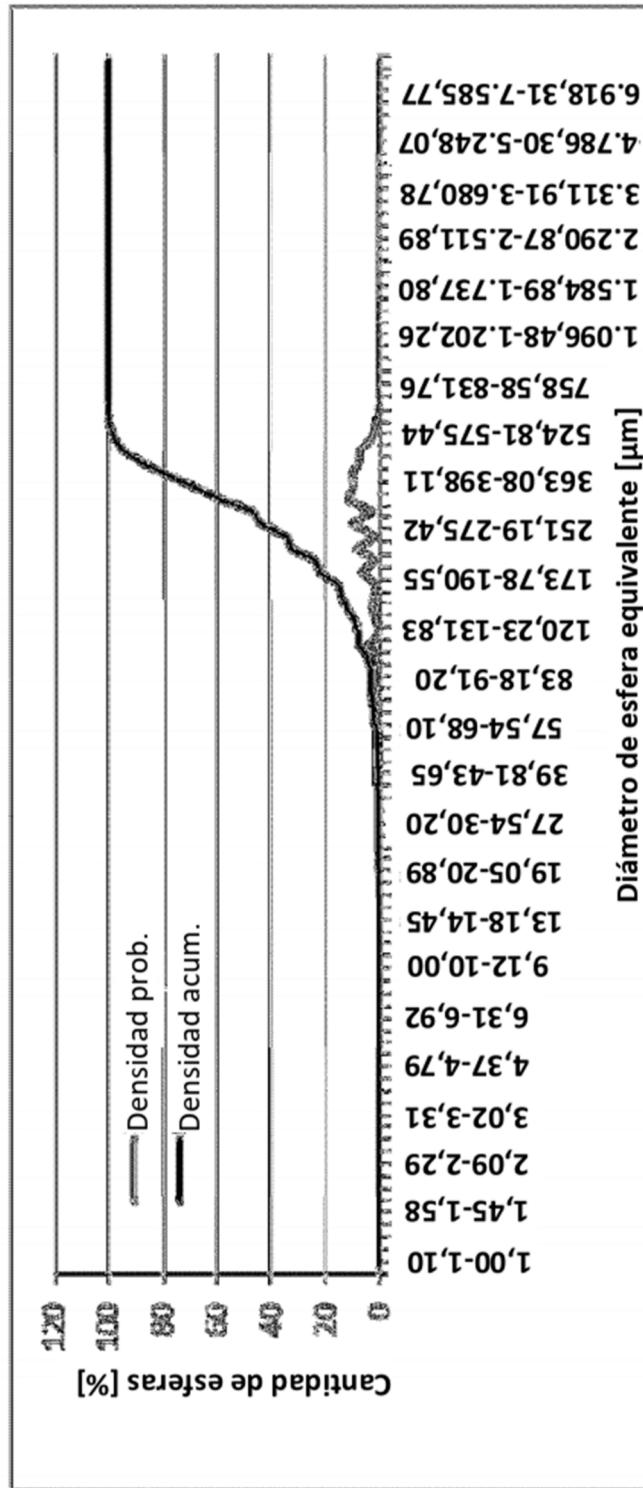


Figura 1. PSD para Amarillo Óxido, colorante sólido fabricado con el procedimiento A (secado por pulverización)

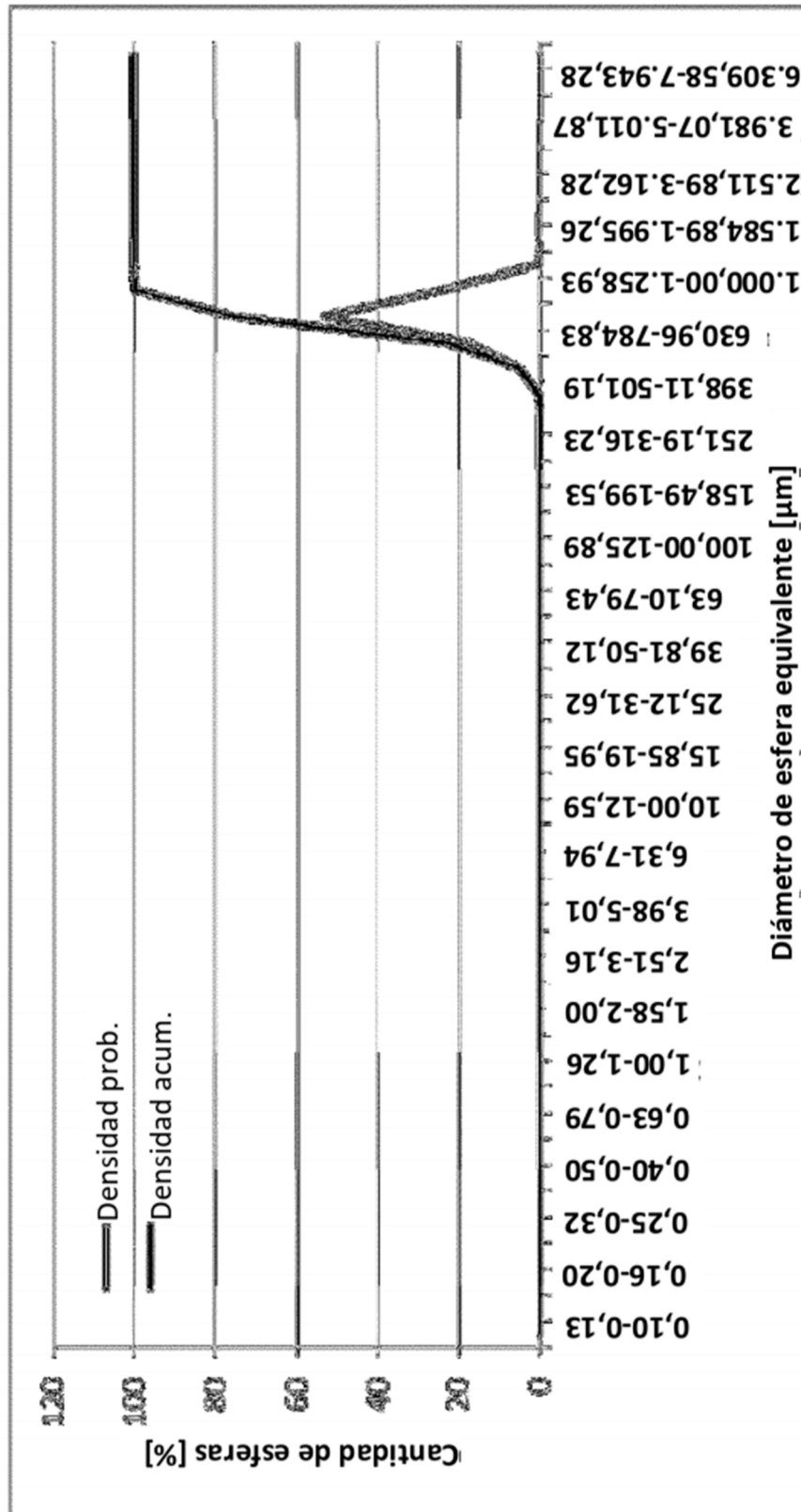


Figura 2. PSD para Amarillo Óxido, colorante sólido fabricado con el procedimiento B (de acuerdo con la invención)

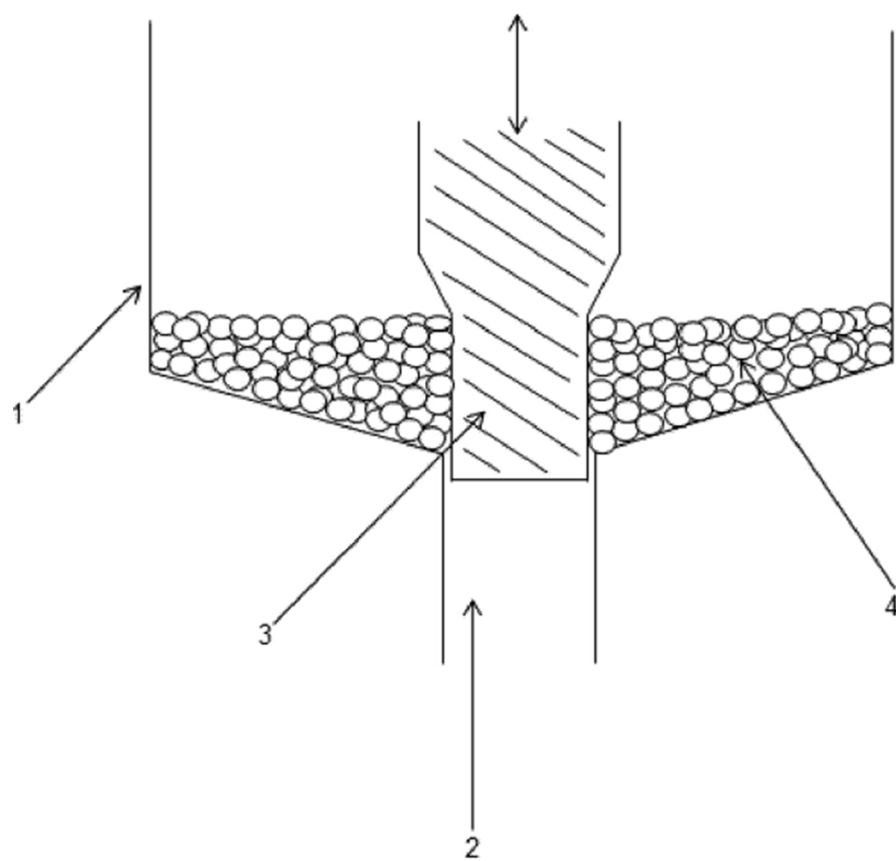


Figura 3