



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 422**

51 Int. Cl.:
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03760638 .1**
86 Fecha de presentación : **18.06.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1517934**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **Preparaciones de pigmentos sólidas, que contienen aditivos tensioactivos aniónicos y no iónicos.**

30 Prioridad: **20.06.2002 DE 102 27 657**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Reisacher, Hansulrich;
Stohr, Andreas;
Klopp, Ingo y
González Gómez, Juan Antonio**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 268 422 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).

ES 2 268 422 T3

DESCRIPCIÓN

Preparaciones de pigmentos sólidas, que contienen aditivos tensioactivos aniónicos y no iónicos.

5 La presente invención se refiere a preparaciones de pigmentos sólidas, que contienen como componentes fundamentales

(A) del 60 a < 90% en peso de al menos un pigmento,

10 (B) de > 10 al 40% en peso de al menos un aditivo tensioactivo aniónico a base de ésteres ácidos del ácido fosfórico, del ácido fosfónico, del ácido sulfúrico y/o del ácido sulfónico de poli(óxidos de alquileo) o de productos de reacción de óxidos de alquileo con alcoholes alifáticos, fenol o naftol, que en caso deseado puede estar alquilsustituido en cada caso, con aminas alifáticas o aromáticas, amidas de ácidos carboxílicos o ácidos carboxílicos alifáticos o las sales de estos ésteres, ascendiendo el porcentaje del aditivo que contiene fósforo en una mezcla de aditivos que contienen fósforo y azufre al menos al 50% en peso, y

(C) del 0 a < 30% en peso de al menos un aditivo tensioactivo no iónico a base de poliéteres,

20 con la condición, de que el componente (B) es un éster del ácido fosfórico y/o del ácido fosfónico, cuando el porcentaje del componente (C) asciende al 0% en peso.

Además la invención se refiere a la producción de estas preparaciones de pigmentos y a su uso para la coloración de materiales orgánicos e inorgánicos de elevado peso molecular.

25 Para la pigmentación de sistemas líquidos, tales como pinturas, barnices, pinturas de dispersión y colores de impresión, se utilizan normalmente preparaciones de pigmentos, que contienen agua, disolventes orgánicos o mezclas de los mismos. A estas preparaciones de pigmentos deben añadirse para la estabilización además de dispersantes aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, por regla general adyuvantes adicionales, tales como inhibidores del secado, agentes para el aumento de la resistencia frente a la congelación, espesantes y agentes antipiel.

30 Existía la necesidad de nuevas preparaciones de pigmentos, que fueran comparables en sus propiedades colorísticas y la dispersabilidad a las preparaciones líquidas, pero que sin embargo no requiriesen las adiciones mencionadas y que pudieran manipularse más fácilmente. Sin embargo mediante un secado simple de las preparaciones líquidas no pueden obtenerse preparaciones de pigmentos sólidas, que presenten las propiedades de aplicación comparables.

40 En el documento DE-A-39 14 384 se describen preparaciones de pigmentos, que además del pigmento de partícula fina (al menos el 3,9% en peso) contienen derivados de pigmentos básicos y (como máximo el 9,5% en peso) de ésteres del ácido fosfórico de polietilenglicoles y de aductos de óxido de alquileo en oxoalcoholes y alcoholes grasos y que se utilizan para la producción de colores de impresión con capacidad de fluidez y pastas madre.

45 En el documento EP-A-1 103 173 se mencionan entre otros poliglicoléteres de fenol/estireno modificados aniónicamente como dispersantes para preparaciones de pigmentos sólidas para la coloración de simiente. Sin embargo las preparaciones de pigmentos dadas a conocer de manera explícita contienen sólo dispersantes no iónicos a base de productos de reacción de aceite de ricino hidrogenado con óxido de etileno.

A partir del documento DE-A-100 35 494 se conocen preparaciones sólidas de pigmentos de complejos metálicos con melamina inyectada. Como dispersantes posibles se presentan dispersantes aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos, de manera explícita se utiliza como dispersante un alcohol graso etoxilado sulfatado.

50 En el documento DE-A-199 05 269 se describen preparaciones de pigmentos sólidas, que contienen dispersantes a base de poliglicoléteres de fenol/estireno modificados no iónicamente o mezclas de aceite de ricino etoxilado con cantidades subordinadas de estos éteres o de ésteres del ácido fosfónico y adicionalmente siempre un espesante a base de poli(alcohol vinílico) dado el caso parcialmente hidrogenado o de compuestos de polihidroxilo aniónicos y que se utilizan para la pigmentación de medios de aplicación a base de agua.

55 El documento EP-A-256 427 se refiere a preparaciones de pigmentos para artículos cosméticos, que contienen mezclas de dispersantes aniónicos a base de sulfatos de alquilglicoléter y ésteres del ácido fosfórico de alcoholes grasos dado el caso oxietilados, en los que los sulfatos siempre se encuentran en exceso.

60 A partir de los documentos EP-A-84 645 y 403 917 se conocen preparaciones de pigmentos sólidas, muy concentradas para la pigmentación de colores de impresión y barnices acuosos, alcohólicos y acuoso-alcohólicos, que contienen hasta el 30% en peso de un aditivo a base de productos de reacción de aminas al menos bivalentes con óxido de propileno y óxido de etileno, pero ningún aditivo aniónico.

65 En los documentos US-A-4 056 402 y 4 127 422 se describen preparaciones de pigmentos secas, que no generan polvo para sistemas de revestimiento a base de agua. Sin embargo estas preparaciones de pigmentos contienen además de dispersantes no iónicos como componente fundamental al menos el 10% en peso de éteres de celulosa solubles en

ES 2 268 422 T3

agua o compuestos de polivinilo dispersables en agua y por tanto se diferencian de las preparaciones de pigmentos según la invención.

5 Finalmente se conocen a partir de la solicitud de patente alemana más antigua 102 04 583.6 preparaciones de pigmentos, que contienen del 60 al 90% en peso de un pigmento, del 10 al 40% en peso de un aditivo tensioactivo no iónico a base de poliéteres y del 0,1 al 10% en peso de un aditivo tensioactivo aniónicos a base de sulfonatos o sulfatos.

10 La invención se basaba en el objetivo de proporcionar preparaciones de pigmentos sólidas, que destacasen por propiedades de aplicación ventajosas en general, especialmente una intensidad de color elevada y una dispersabilidad especialmente fácil (capacidad de mezclado, comportamiento "frente a la agitación") en medios de aplicación de los tipos más diversos.

15 Según esto se encontraron preparaciones de pigmentos, que contienen como componentes fundamentales

(A) del 60 a < 90% en peso de al menos un pigmento,

20 (B) de > 10 al 40% en peso de al menos un aditivo tensioactivo aniónico a base de ésteres ácidos del ácido fosfórico, del ácido fosfónico, del ácido sulfúrico y/o del ácido sulfónico de poli(óxidos de alquileo) o de productos de reacción de óxidos de alquileo con alcoholes alifáticos, fenol o naftol, que en caso deseado puede estar alquilsustituido en cada caso, con aminas alifáticas o aromáticas, amidas de ácidos carboxílicos o ácidos carboxílicos alifáticos o las sales de estos ésteres, ascendiendo el porcentaje del aditivo que contiene fósforo en una mezcla de aditivos que contienen fósforo y azufre al menos al 50% en peso, y

25 (C) del 0 a < 30% en peso de al menos un aditivo tensioactivo no iónico a base de poliéteres,

con la condición, de que el componente (B) es un éster del ácido fosfórico y/o del ácido fosfónico, cuando el porcentaje del componente (C) asciende al 0% en peso.

30 Además se encontró un procedimiento para la producción de las preparaciones de pigmentos, que se caracteriza porque se somete el pigmento (A) en primer lugar a una suspensión acuosa, que contiene al menos una parte de los aditivos (B) y/o (C) a una trituration húmeda y a continuación se seca la suspensión, dado el caso tras la adición de la cantidad restante del aditivo (B) y/o (C).

35 Además se encontró un procedimiento para la coloración de materiales orgánicos e inorgánicos de elevado peso molecular, que se caracteriza porque se introducen las preparaciones de pigmentos mediante mezclado o agitación en estos materiales.

40 Las preparaciones de pigmentos según la invención contienen como componentes fundamentales el pigmento (A) y el aditivo (B) tensioactivo aniónico y en caso deseado el aditivo (C) tensioactivo no iónico.

45 Como componente (A) pueden estar contenidos en las preparaciones de pigmentos según la invención pigmentos orgánicos o inorgánicos. Naturalmente las preparaciones de pigmentos pueden contener también mezclas de diversos pigmentos orgánicos o diversos pigmentos inorgánicos o mezclas de pigmentos orgánicos e inorgánicos.

Los pigmentos se encuentran en forma de partículas finas. Los pigmentos tienen de manera correspondiente normalmente tamaños de partícula promedio de desde 0,1 hasta 5 μm .

50 En el caso de los pigmentos orgánicos se trata normalmente de pigmentos orgánicos coloreados y negros. Los pigmentos inorgánicos pueden ser también pigmentos colorantes (pigmentos coloreados, negros y blancos) así como pigmentos de brillo y los pigmentos inorgánicos utilizados normalmente como cargas.

A continuación se mencionan como ejemplos de pigmentos colorantes orgánicos adecuados:

55 - Pigmentos monoazoicos:

C.I. pigmento marrón 25;

60 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;

65 C.I. pigmento amarillo 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 y 191;

C.I. pigmento violeta 32;

ES 2 268 422 T3

- Pigmentos disazoicos:

C.I. pigmento naranja 16, 34, 44 y 72;

5 C.I. pigmento amarillo 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176, 180 y 188;

- Pigmentos disazoicos de condensación:

10 C.I. pigmento amarillo 93, 95 y 128;

C.I. pigmento rojo 144, 166, 214, 220, 221, 242 y 262;

15 C.I. pigmento marrón 23 y 41;

- Pigmentos Indanthrén:

20 C.I. pigmento rojo 168;

- Pigmentos antraquinónicos:

25 C.I. pigmento amarillo 147, 177 y 199;

C.I. pigmento violeta 31;

- Pigmentos antrapirimidínicos:

30 C.I. pigmento amarillo 108;

- Pigmentos de quinacridona:

35 C.I. pigmento naranja 48 y 49;

C.I. pigmento rojo 122, 202, 206 y 209;

40 C.I. pigmento violeta 19;

- Pigmentos de quinoftalona:

45 C.I. pigmento amarillo 138;

- Pigmentos de dicetopirrolpirrol:

50 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;

60 C.I. pigmento azul 80;

- Pigmentos de flavantrona:

65 C.I. pigmento amarillo 24;

ES 2 268 422 T3

- Pigmentos Indanthron:

C.I. pigmento azul 60 y 64;

5

- Pigmentos de isoindolina:

C.I. pigmento naranja 61 y 69;

10

C.I. pigmento rojo 260;

C.I. pigmento amarillo 139 y 185;

15

- Pigmentos de isoindolinón:

C.I. pigmento amarillo 109, 110 y 173;

20

- Pigmentos de isoviolantrón:

C.I. pigmento violeta 31;

25

- Pigmentos de complejos metálicos:

C.I. pigmento rojo 257;

C.I. pigmento amarillo 117, 129, 150, 153 y 177;

30

C.I. pigmento verde 8;

35

- Pigmentos de perinona:

C.I. pigmento naranja 43;

C.I. pigmento rojo 194;

40

- Pigmentos de perileno:

C.I. pigmento negro 31 y 32;

45

C.I. pigmento rojo 123, 149, 178, 179, 190 y 224;

C.I. pigmento violeta 29;

50

- 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;

55

- Pigmentos de pirantrón:

C.I. pigmento naranja 51;

60

C.I. pigmento rojo 216;

65

- Pigmentos de pirazoloquinazolona:

C.I. pigmento naranja 67;

C.I. pigmento rojo 251;

ES 2 268 422 T3

- Pigmentos de tioíndigo:

C.I. pigmento rojo 88 y 181;

5 C.I. pigmento violeta 38;

- Pigmentos de triarilcarbonio:

10 C.I. pigmento azul 1, 61 y 62;

C.I. pigmento verde 1;

15 C.I. pigmento rojo 81, 81:1 y 169;

C.I. pigmento violeta 1, 2, 3 y 27;

C.I. pigmento negro 1 (negro de anilina);

20 C.I. pigmento amarillo 101 (amarillo de aldazina);

C.I. pigmento marrón 22.

25 Pigmentos colorantes inorgánicos adecuados son por ejemplo:

- Pigmentos blancos: dióxido de titanio (C.I. pigmento blanco 6), blanco de zinc, óxido de zinc emplomado; sulfuro de zinc, litopón;

30 - Pigmentos negros: negro de óxido de hierro (C.I. pigmento negro 11),

negro de hierro-manganeso, negro de espinela (C.I. pigmento negro 27); hollín (C.I. pigmento negro 7);

35 - Pigmentos de color: óxido de cromo, verde de óxido de cromo hidratado; verde de cromo (C.I. pigmento verde 48); verde de cobalto (C.I. pigmento verde 50); verde de ultramarino;

azul de cobalto (C.I. pigmento azul 28 y 36; C.I. pigmento azul 72); azul de ultramarino; azul de manganeso;

40 violeta de ultramarino; violeta de cobalto y de manganeso;

rojo de óxido de hierro (C.I. pigmento rojo 101); sulfoselenuro de cadmio (C.I. pigmento rojo 108); sulfuro de cerio (C.I. pigmento rojo 265); rojo de molibdato (C.I. pigmento rojo 104); rojo de ultramarino;

45 marrón de óxido de hierro (C.I. pigmento marrón 6 y 7), marrón mixto, fases de espinela y de corindón (C.I. pigmento marrón 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 y 40), amarillo de cromo-titanio (C.I. pigmento marrón 24), naranja de cromo;

50 sulfuro de cerio (C.I. pigmento naranja 75); amarillo de 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 de cromotitanio; fases de espinela (C.I. pigmento amarillo 119); sulfuro de cadmio y zincsulfuro de cadmio (C.I. pigmento amarillo 37 y 35); amarillo de cromo (C.I. pigmento amarillo 34); vanadato de bismuto (C.I. pigmento amarillo 184).

55 Como ejemplos de pigmentos inorgánicos utilizados habitualmente como cargas deben mencionarse dióxido de silicio transparente, harina de cuarzo, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, micas naturales, cretas naturales y precipitadas y sulfato de bario.

60 En el caso de los pigmentos de brillo se trata de pigmentos en forma de plaquitas construidos en una fase o en varias fases, cuya gama de colores está condicionada por la interacción de fenómenos de interferencia, reflexión y absorción. Como ejemplos deben mencionarse plaquitas de aluminio y plaquitas de aluminio, de óxido de hierro y de mica, recubiertas una o varias veces, especialmente con óxidos metálicos.

65 Como componente (B) las preparaciones de pigmentos según la invención contienen al menos un aditivo tensioactivo aniónico a base de ésteres ácidos del ácido fosfórico, del ácido fosfónico, del ácido sulfúrico y/o del ácido sulfónico de poli(óxidos de alquileo) o de productos de reacción de óxidos de alquileo con alcoholes alifáticos, fenol o naftol, que en caso deseado puede estar alquilsustituido en cada caso, con aminas alifáticas o aromáticas, amidas de ácidos carboxílicos o ácidos carboxílicos alifáticos o las sales de estos ésteres, ascendiendo el porcentaje del aditivo que contiene fósforo en una mezcla de aditivos que contienen fósforo y azufre al menos al 50% en peso.

ES 2 268 422 T3

A este respecto según la invención debe entenderse por el término óxido de alquileno también el óxido de alquileno arilsustituido, especialmente óxido de etileno fenilsustituido.

5 Eductos para los aditivos (B) pueden ser poli(óxidos de alquileno) no mezclados, preferiblemente óxidos de alquileno C₂-C₄ y óxidos de alquileno C₂-C₄ fenilsustituidos, especialmente poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y poli(óxidos de feniletileno), sobre todo copolímeros de bloque, especialmente bloques de poli(óxidos de propileno) y de poli(óxidos de etileno) o polímeros que presentan bloques de poli(óxidos de feniletileno) y de poli(óxidos de etileno), y también copolímeros estadísticos de estos óxidos de alquileno.

10 Estos poli(óxidos de alquileno) pueden producirse mediante la poliadición de los óxidos de alquileno a moléculas iniciadoras, tales como a alcoholes alifáticos saturados o insaturados, fenol o naftol, que puede estar sustituido en cada caso por alquilo, especialmente alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente alquilo C₄-C₁₂ o C₁-C₄, aminas alifáticas y aromáticas saturadas o insaturadas, amidas de los ácidos carboxílicos o ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados. Habitualmente se utilizan de 1 a 300 moles, preferiblemente de 3 a 150 moles, de óxido de alquileno por cada molécula
15 iniciadora.

A este respecto los alcoholes alifáticos adecuados contienen por regla general de 6 a 26 átomos de C, preferiblemente de 8 a 18 átomos de C, y pueden estar contruidos de manera lineal, ramificada o cíclica. Como ejemplos deben mencionarse octanol, nonanol, decanol, isodecanol, undecanol, dodecanol, 2-butiloctanol, tridecanol, isotridecanol,
20 tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol (alcohol cetílico), 2-hexildecanol, heptadecanol, octadecanol (alcohol estearílico), 2-heptilundecanol, 2-octildecanol, 2-noniltridecanol, 2-deciltetradecanol, alcohol oleílico y 9-octadecanol así como también mezclas de estos alcoholes, tales como alcoholes C₈/C₁₀, C₁₃/C₁₅ y C₁₆/C₁₈, y ciclopentanol y ciclohexanol. Son de interés especial los alcoholes grasos saturados o insaturados, que se obtienen mediante la separación grasa y reducción a partir de materias primas naturales, y los alcoholes sintéticos de la oxosíntesis. Los aductos de óxido de
25 alquileno en estos alcoholes presentan habitualmente pesos moleculares promedio M_n de desde 200 hasta 5.000.

Como ejemplos de los alcoholes aromáticos mencionados anteriormente deben mencionarse además del fenol no sustituido y α y β -naftol, hexilfenol, heptilfenol, octilfenol, nonilfenol, isononilfenol, undecilfenol, dodecilfenol, di y tributilfenol y dinonilfenol.
30

Las aminas alifáticas adecuadas se corresponden con los alcoholes alifáticos mencionados anteriormente. En este caso también son de especial importancia las aminas grasas saturadas e insaturadas, que preferiblemente presentan de 14 a 20 átomos de C. Como aminas aromáticas deben mencionarse por ejemplo la anilina y sus derivados.

35 Como ácidos carboxílicos alifáticos son adecuados especialmente los ácidos grasos saturados e insaturados, que preferiblemente contienen de 14 a 20 átomos de C, y ácidos resínicos hidrogenados, parcialmente hidrogenados y no hidrogenados, así como también ácidos carboxílicos polivalentes, por ejemplo ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido maleico.

40 Las amidas de ácidos carboxílicos adecuadas se derivan de estos ácidos carboxílicos.

Además de los aductos de óxido de alquileno en los alcoholes y aminas monovalentes son de interés como aditivos (C) no iónicos los aductos de óxido de alquileno en al menos alcoholes y aminas bifuncionales como eductos para la esterificación y especialmente también sin una esterificación adicional.
45

Como aminas al menos bifuncionales se prefieren las aminas de bi a pentavalentes, que especialmente corresponden a la fórmula H₂N-(R-NR¹)_n-H (R: alquileno C₂-C₆; R¹: hidrógeno o alquilo C₁-C₆; n: de 1 a 5). En cada caso deben mencionarse a modo de ejemplo: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,3-propilendiamina, dipropilentriamina, 3-amino-1-etilenaminopropano, hexametilendiamina, dihexametilentriamina, 1,6-bis-(3-amino-propilamino)hexano y N-metildipropilentriamina, prefiriéndose especialmente la hexametilendiamina y la dietilentriamina y prefiriéndose muy especialmente la etilendiamina.
50

Preferiblemente estas aminas se hacen reaccionar en primer lugar con óxido de propileno y posteriormente con óxido de etileno. El contenido de los copolímeros de bloque en óxido de etileno se encuentra habitualmente en aproximadamente del 10 al 90% en peso.
55

Los copolímeros de bloque a base de aminas polivalentes presentan por regla general pesos moleculares promedio M_n de desde 1.000 hasta 40.000, preferiblemente de desde 1.500 hasta 30.000.

60 Como alcoholes al menos bifuncionales se prefieren alcoholes de bi a pentavalentes. A modo de ejemplo deben mencionarse los alquilenglicoles C₂-C₆ y los di y polialquilenglicoles correspondientes, tales como etilenglicol, 1,2 y 1,3-propilenglicol, 1,2 y 1,4-butilenglicol y 1,6-hexilenglicol, dipropilenglicol y polietilenglicol, glicerina y pentaeritrita así como ciclohexan-1,2-diol y derivados del azúcar, tales como sorbitano e isosorbitol, prefiriéndose especialmente el etilenglicol y el polietilenglicol y prefiriéndose muy especialmente el propilenglicol y el dipropilenglicol.
65

Los aductos de óxido de alquileno especialmente preferidos en alcoholes al menos bifuncionales presentan un bloque de poli(óxido de propileno) central, por tanto parten de un propilenlicol o polipropilenglicol, que en primer

ES 2 268 422 T3

lugar se hace reaccionar con óxido de propileno adicional y luego con óxido de etileno. El contenido de los copolímeros de bloque en óxido de etileno se encuentra habitualmente en del 10 al 90% en peso.

5 Los copolímeros de bloque a base de alcoholes polivalentes presentan en general pesos moleculares promedio M_n de desde 1.000 hasta 20.000, preferiblemente de desde 1.000 hasta 15.000.

10 Mediante la reacción con ácido fosfórico, pentóxido de fósforo y ácido fosfónico o ácido sulfúrico y ácido sulfónico se convierten los productos de alcoxilación en los mono o diésteres del ácido fosfórico y los ésteres del ácido fosfónico o los monoésteres del ácido sulfúrico y ésteres del ácido sulfónico. Preferiblemente estos ésteres ácidos se presentan en forma de sales solubles en agua, especialmente como sales de metales alcalinos, sobre todo sales de sodio, y sales de amonio, no obstante también pueden utilizarse en forma de los ácidos libres.

15 Los fosfatos y fosfonatos preferidos se derivan sobre todo de alquilfenoles, aminas grasas, ácidos grasos, ácidos de resina y oxoalcoholes y alcoholes grasos alcoxilados, especialmente etoxilados, los sulfatos y sulfonatos preferidos se basan especialmente en alquilfenoles, aminas y alcoholes grasos alcoxilados, sobre todo etoxilados, también en aminas polivalentes.

20 Los aditivos tensioactivos aniónicos de este tipo son conocidos y pueden obtenerse en el mercado por ejemplo bajo el nombre de Crodafos® (Croda), Rhodafac® (Rhodia), Maphos® (BASF), Texapon® (Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprophor® (Rhodia) y Lutensit® (BASF).

25 Como componente (C) las preparaciones de pigmentos según la invención pueden contener además al menos un aditivo tensioactivo no iónico a base de poliéteres. Poliéteres adecuados son a este respecto los poli(óxidos de alquilenos) y aductos de óxido de alquilenos mencionados anteriormente.

Los aditivos tensioactivos no iónicos de este tipo también son conocidos y pueden obtenerse en el mercado por ejemplo bajo el nombre de Tetronic® y Pluronic® (BASF).

30 Las preparaciones de pigmentos según la invención contienen del 60 a < 90 (especialmente el 89) % en peso del componente (A), de > 10 (especialmente el 11) al 40% en peso del componente (B) y del 0 a < 30 (especialmente el 29) % en peso del componente (C).

35 En el caso de que las preparaciones de pigmentos según la invención no contengan ningún aditivo (C) no iónico, entonces se prefiere una composición de desde el 70 hasta el 89% en peso del pigmento (A) y desde el 11 hasta el 30% en peso de un fosfato y/o fosfonato (B).

40 En caso de que se contenga un aditivo (C) no iónico, entonces la composición de las preparaciones de pigmentos según la invención se encuentra preferiblemente en desde el 70 hasta el 88% en peso del pigmento (A), desde el 11 hasta el 29% en peso del aditivo (B) aniónico y desde el 1 hasta el 19% en peso del aditivo (C) no iónico.

45 Las preparaciones de pigmentos según la invención pueden obtenerse de manera ventajosa según el procedimiento de producción también según la invención, sometiendo en primer lugar el pigmento (A) en una suspensión acuosa, que contiene al menos una parte de los aditivos (B) y/o (C), a una trituration húmeda y a continuación, secando la suspensión, dado el caso tras la adición de la cantidad restante del aditivo (B) y/o (C).

En el procedimiento según la invención puede utilizarse el pigmento (A) como polvo seco o en forma de torta.

50 En el caso del pigmento (A) utilizado se trata preferiblemente de un producto acabado, es decir el tamaño de grano primario del pigmento ya se ajusta al valor deseado para la aplicación. Este acabado de pigmentos se recomienda especialmente en el caso de pigmentos orgánicos, puesto que por regla general el producto bruto que se produce durante la síntesis de pigmentos no es directamente adecuado para la aplicación. En el caso de pigmentos inorgánicos, por ejemplo en el caso de pigmentos de óxido y vanadato de bismuto, el ajuste del tamaño de grano primario también puede realizarse durante la síntesis de pigmentos, de modo que las suspensiones de pigmentos que se producen pueden utilizarse directamente en el procedimiento según la invención.

55 Dado que habitualmente el pigmento (A) acabado durante el secado o sobre el agregado del filtro vuelve a aglomerarse, se somete en una suspensión acuosa a una trituration húmeda, por ejemplo a un molido en un molino de bolas con agitación.

60 Durante la trituration húmeda debe estar presente al menos una parte del aditivo (B, C) contenido en la preparación de pigmentos acabada, preferiblemente se añade toda la cantidad del aditivo (B, C) antes de la trituration húmeda.

65 En función de la forma de secado elegida (granulación por pulverización y secado en lecho fluidizado, secado por pulverización, secado en el secador de paletas; evaporación y posterior trituration) puede controlarse el tamaño de partícula de las preparaciones de pigmentos según la invención de manera dirigida.

En el caso de la granulación por pulverización y en lecho fluidizado pueden obtenerse gránulos gruesos con tamaños de grano promedio de desde 50 hasta 5.000 μm , especialmente de desde 100 hasta 1.000 μm . Por regla general,

ES 2 268 422 T3

mediante el secado por pulverización se obtienen gránulos con tamaños de grano promedio de $< 20 \mu\text{m}$. Las preparaciones de partículas finas pueden obtenerse durante el secado en el secador de paletas y durante la evaporación con un molido posterior. Sin embargo las preparaciones de pigmentos según la invención se presentan preferiblemente en forma de gránulos.

5 La granulación por pulverización se lleva a cabo preferiblemente en una torre de secado por pulverización con boquilla única. En este caso se pulveriza la suspensión en forma de gotas más grandes, evaporándose el agua. Los aditivos se funden a las temperaturas de secado y conducen así a la formación de un gránulo en su mayor parte esférico con una superficie especialmente lisa (por regla general los valores BET son $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, especialmente $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$).

10 La temperatura de entrada del gas en la torre de secado por pulverización se encuentra en general en de 180 a 300°C, preferiblemente en de 150 a 300°C. Por regla general la temperatura de salida del gas asciende a de 70 a 150°C, preferiblemente a de 70 a 130°C.

15 La humedad residual del gránulo de pigmento obtenido asciende a preferiblemente $< 2\%$ en peso.

20 Las preparaciones de pigmentos según la invención destacan durante su aplicación por sus excelentes características colorísticas, comparables a las preparaciones de pigmentos líquidas, especialmente por su intensidad de color y brillo, su tono de color y su poder cubriente, y sobre todo por su comportamiento frente a la agitación, es decir pueden distribuirse en los medios de aplicación con un empleo de energía muy reducido por simple mezclado o agitación. Esto es válido especialmente para los gránulos de pigmentos gruesos, que representan la forma de realización preferida de las preparaciones de pigmentos según la invención.

25 En comparación con las preparaciones de pigmentos líquidas las preparaciones de pigmentos según la invención presentan además las siguientes ventajas: tienen un contenido más elevado en pigmentos. Mientras que durante el almacenamiento las preparaciones líquidas tienden a modificaciones de la viscosidad y deben mezclarse con conservantes y agentes para aumentar la resistencia frente a la congelación y/o secado, las preparaciones de pigmentos según la invención muestran una estabilidad durante el almacenamiento muy buena. Con respecto al envasado, almacenamiento y transporte son ventajosas desde el punto de vista económico y ecológico. Puesto que están libres de disolventes, presentan una mayor flexibilidad durante su aplicación.

30 Las preparaciones de pigmentos según la invención en forma de gránulos destacan por una excelente resistencia a la abrasión, una tendencia reducida a la compactación o conglomeración, una distribución de granos uniforme, una buena capacidad de vertido, de rociado y de dosificación así como por no formar polvo durante su manejo y aplicación.

35 Las preparaciones de pigmentos según la invención son adecuadas de una manera excelente para la coloración de materiales orgánicos e inorgánicos de elevado peso molecular de todo tipo. A este respecto los medios de aplicación líquidos pueden ser también puramente acuosos, contener mezclas de agua y disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes, o basarse sólo en disolventes orgánicos, tales como alcoholes, glicoléteres, cetonas, por ejemplo metiletilcetona, amidas, por ejemplo N-metilpirrolidona y dimetilformamida, ésteres, por ejemplo éster etílico y butílico del ácido acético y acetato de metoxipropilo, hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo xileno, aceite mineral y gasolina.

45 En caso deseado las preparaciones pueden mezclarse en primer lugar con el disolvente compatible con el medio de aplicación correspondiente, lo que a su vez es posible con un empleo de energía muy reducido, y a continuación incorporarse a este medio de aplicación. De este modo pueden utilizarse por ejemplo elutriaciones de preparaciones de pigmentos en glicoles u otros disolventes habituales en la industria del barniz, tales como acetato de metoxipropilo, para hacer que preparaciones de pigmentos determinadas para sistemas acuosos con sistemas a base de hidrocarburos o sistemas a base de nitrocelulosa sean compatibles.

50 Como ejemplos para materiales que pueden colorarse con las preparaciones de pigmentos según la invención deben mencionarse: barnices, por ejemplo barnices para obras, barnices industriales, barnices para vehículos, barnices para endurecimiento por radiación; pinturas, tanto para las zonas internas como externas de obras, por ejemplo pinturas para maderas, pinturas cálcicas, pinturas al temple, pinturas de dispersión; colores de impresión, por ejemplo colores de impresión offset, colores de impresión flexográfica, colores de impresión en hueco con tolueno, colores de impresión textiles, colores de impresión para endurecimiento por radiación; tintas, también tintas de inyección; filtros de color; materiales (normalmente no se añade agua hasta el mezclado en seco del material y preparación de pigmentos), por ejemplo sistemas de limpieza de silicato, cemento, hormigón, mortero, yeso; asfalto, pasta para juntas; materiales que contienen celulosa, por ejemplo papel, cartulina, cartón, madera y materiales tratados de madera, que pueden estar barnizados o recubiertos de otro manera; adhesivos; coloides protectores poliméricos que forman película, tal como se utilizan por ejemplo en la industria farmacéutica; artículos cosméticos; detergentes.

65 De una manera especialmente ventajosa pueden utilizarse las preparaciones de pigmentos según la invención como componentes de mezclado en sistemas de mezclado de colores o sistemas de matización. Debido a su comportamiento frente a la agitación en este caso pueden utilizarse directamente como sustancia sólida. En caso deseado también pueden convertirse sin embargo en primer lugar en colores de base, barnices de mezclado y pinturas de matización (especialmente en pinturas con un contenido sólido elevado, "pinturas HS") o pastas de matización de pigmentación

ES 2 268 422 T3

mucho mayor, que entonces representan los componentes del sistema de mezclado. El ajuste del tono de color deseado y de este modo la mezcla de los componentes colorantes puede realizarse visualmente mediante un sistema de cartas de colores en a ser posible muchas escalas de tonos de color, que se basan en estándares de color, tales como RAL, BS y NCS, o preferiblemente llevarse a cabo mediante control por ordenador, pudiendo accederse a un número ilimitado de tonos de color (“igualación de colores por ordenador” (“computer color matching”)).

Ejemplos

Producción y comprobación de las preparaciones de pigmentos según la invención en forma de gránulos

Se llevó a cabo la producción de los gránulos de pigmento ajustando una suspensión de x kg de pigmento (A) acabado, y kg de aditivo (B) y z kg de aditivo (C) en 150 kg de agua mediante la adición de hidróxido de sodio al 25% en peso hasta un valor de pH de 7, moliéndola en un molino de bolas hasta un valor d_{50} de $< 1 \mu\text{m}$ y a continuación sometiéndola a una granulación por pulverización en una torre de secado por pulverización con una boquilla única (temperatura de entrada del gas 165°C , temperatura de salida del gas 70°).

Se realizó la determinación de la intensidad del color de los gránulos de pigmento de manera colorimétrica en iluminación blanca (dato del equivalente de coloración FAE (Färbeäquivalente), norma DIN 55986) en una pintura de dispersión a base de agua. Para ello se homogenizó una mezcla en cada caso de 1,25 g de gránulo de pigmento y 50 g de un aglutinante de comprobación a base de agua sobre base de estireno/acrilato con un contenido en pigmento blanco del 16,4% en peso (TiO_2 , Kronos 2043) (aglutinante de comprobación 00-1067, BASF) en un vaso de plástico de 150 ml con un agitador rápido durante 3 minutos a 1.500 r/min. A continuación se aplicó la pintura obtenida con una rasqueta en espiral de $100 \mu\text{m}$ sobre un cartón de comprobación blanco/negro y se secó durante 30 min.

A las pinturas de dispersión análogas en cada caso, fabricadas con las preparaciones acuosas de los pigmentos habituales en el mercado, se les asignó el valor FAE 100 (estándar). Los valores FAE < 100 significan una intensidad de color superior que en el caso del estándar, valores FAE > 100 corresponden a una intensidad de color inferior.

En la tabla siguiente se describen las composiciones de los gránulos de pigmentos producidas así como los valores FAE obtenidos en cada caso. Como aditivos (B) y (C) se utilizaron:

B1: éster ácido del ácido fosfórico a base de oxoalcohol $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ etoxilado (6 moles de OE/mol de alcohol)

B2: éster ácido del ácido sulfúrico a base de alcohol $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ graso etoxilado (3 moles de OE/mol de alcohol)

C: óxido de propileno/óxido de etileno/copolímero de bloque con bloque de poli(óxido de propileno) central, un contenido en óxido de etileno del 50% en peso y un peso molecular promedio M_n de 6.500

TABLA

Ejemplo	Pigmento		Aditivo		Aditivo (C)	FAE
	(A)	x kg	(B)	y kg	z kg	
1	P.Am. 74	75	B1	25	-	101
2	P.Am. 74	70	B1	15	15	98
3	P.Am. 138	75	B1	25	-	98
4	P.Am. 138	75	B2	25	-	102
5	P.Am. 138	70	B1	15	15	99
6	P.Am. 138	75	B1	20	5	102
7	P.Az. 15:3	75	B1	25	-	100
8	P.Az. 15:3	80	B2	20	-	100
9	P.Az. 15:3	75	B1	20	5	102
10	P.Ve. 7	75	B1	25	-	102
11	P.Ve. 7	75	B2	25	-	101
12	P.Ve. 7	75	B1	11	14	100
13	P.Ne. 7	75	B1	25	-	103

REIVINDICACIONES

1. Preparaciones de pigmentos sólidas que contienen como componentes fundamentales

(A) de 60 a < 90% en peso de al menos un pigmento,

(B) de > 10 al 40% en peso de al menos un aditivo tensioactivo aniónico a base de ésteres ácidos del ácido fosfórico, del ácido fosfónico, del ácido sulfúrico, y/o ésteres del ácido sulfónico de poli(óxidos de alquileo) o de productos de reacción de óxidos de alquileo con alcoholes alifáticos, fenol o naftol, que en cada caso si se desea puede estar alquilsustituido, con aminas alifáticas o aromáticas, amidas de ácidos carboxílicos o ácidos carboxílicos alifáticos o las sales de estos ésteres, ascendiendo el porcentaje del aditivo que contiene fósforo en una mezcla de aditivos que contienen fósforo y azufre al menos al 50% en peso, y

(C) del 0 a < 30% en peso de al menos un aditivo tensioactivo no iónico a base de poliéteres,

con la condición de que el componente (B) es un éster del ácido fosfórico y/o del ácido fosfónico, cuando el porcentaje del componente (C) asciende al 0% en peso.

2. Preparaciones de pigmentos según la reivindicación 1, que contienen del 70 al 89% en peso del componente (A) y del 11 al 30% en peso del componente (B).

3. Preparaciones de pigmentos según la reivindicación 1, que contienen del 70 al 88% en peso del componente (A), del 11 al 29% en peso del componente (B) y del 1 al 19% en peso del componente (C).

4. Preparaciones de pigmentos según las reivindicaciones 1 a 3, que se presentan en forma de gránulos con un tamaño de grano promedio de desde 50 hasta 5.000 μm y una superficie BET de $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$.

5. Procedimiento para la producción de preparaciones de pigmentos según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en primer lugar se somete el pigmento (A) en una suspensión acuosa, que contiene al menos una parte de los aditivos (B) y/o (C), a una trituración húmeda y a continuación, se seca la suspensión, dado el caso tras la adición de la cantidad restante del aditivo (B) y/o (C).

6. Procedimiento para la coloración de materiales orgánicos e inorgánicos de elevado peso molecular, **caracterizado** porque se introducen preparaciones de pigmentos según las reivindicaciones 1 a 4 mediante mezclado o agitación en estos materiales.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se colorean barnices, pinturas, colores de impresión, tintas y sistemas de revestimiento que, como fase acuosa contienen agua, disolventes orgánicos o mezclas de agua y disolventes orgánicos.

8. Procedimiento para la coloración de materiales orgánicos e inorgánicos de elevado peso molecular usando sistemas de mezclado de colores, **caracterizado** porque se utilizan preparaciones de pigmentos según las reivindicaciones 1 a 4 como componentes de mezclado.