

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 196**

51 Int. Cl.:
C08L 67/08 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C09D 167/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09731841 .4**
96 Fecha de presentación: **15.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2297246**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2011**

54 Título: **Resina en pasta para pasta de pigmento universal**

30 Prioridad:
16.04.2008 EP 08007450

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2012

73 Titular/es:
Cytec Austria GmbH
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf

72 Inventor/es:
HOBISCH, Gerald;
MORRE, Peter;
SCHÖNBACHER, Thomas y
URBANO, Edmund

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 382 196 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

Resina en pasta para pasta de pigmento universal.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a una resina en pasta para una pasta de pigmento universal para pigmentación de pinturas coloreadas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 En la industria de las pinturas, el control y la logística de los stocks se racionalizan utilizando sistemas de mezcla de colores. En tales sistemas, un color de pintura seleccionado para un cliente se produce por selección de una pintura base a partir de una gama de pinturas base disponibles y adición a la pintura base seleccionada de una o más pastas de pigmento que son mixturas íntimas de uno o más pigmentos con resinas en pasta, teniendo las últimas propiedades de dispersión satisfactorias. Tales sistemas han sido ampliamente utilizados en el campo de los revestimientos decorativos, como se describe, v.g., en EP 0 311 209 A1.

US-A-3878140 (SHEPPARD RONALD J) de 15 de abril 1975 (1975-04-15) describe una resina en pasta, que es una mixtura de una resina alquídica y un copolímero acrílico basado en metacrilato y aminoacrilato.

15 Ejemplos de pastas de pigmento para sistemas de pigmentación de pinturas se describen en WO 91/06607 A1 (poliésteres suspendidos en agua), WO 99/49963 A1 (poliésteres suspendidos en disolvente), y EP 0 458 479 A2 (poliésteres acrílicos modificados para pinturas suspendidas en disolvente). Además de al menos un pigmento, las pastas de pigmento incluyen típicamente resinas especiales, disolventes, y usualmente también aditivos. Los pigmentos para diversos colores varían considerablemente en naturaleza química, desde elementos inorgánicos simples tales como carbono en forma de un negro de canales o negro de lámpara, a óxidos inorgánicos (tales como pigmentos basados en óxidos de hierro, cobre, cobalto, cromo y plomo) y pigmentos orgánicos (tales como pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, y pigmentos policíclicos aromáticos tales como pigmentos de perileno, antraquinona y quinacridona). Para cada pigmento, es preciso utilizar una resina compatible. Esta resina precisa, a su vez, ser compatible también con el sistema ligante de las pinturas base y con las resinas utilizadas en otras pastas de pigmento, dado que para la mayoría de los colores, se requiere la adición de más de una pasta de pigmento. La resina debería ser capaz también de dispersar una cantidad suficiente del pigmento. Hasta ahora no ha sido posible utilizar sistemas de pigmentación compatibles a la vez con pinturas suspendidas en disolvente y pinturas suspendidas en agua, y que sean compatibles además con la gama usual de resinas ligantes.

SUMARIO DE LA INVENCION

30 El objeto de la invención es por consiguiente proporcionar una pasta de pigmento que comprende una resina ("resina en pasta") que es compatible con la mayoría de los tipos de pigmentos, así como con la mayoría de las resinas ligantes, sean éstas suspendidas en disolvente o suspendidas en agua. La resina en pasta debe tener suficiente poder dispersante y humectante para dispersar diversos pigmentos basados en diferentes materias primas tales como las arriba mencionadas.

35 Este objeto se ha conseguido proporcionando una resina en pasta que es una mixtura de una resina alquídica diluible en agua **B** y una resina básica de copolímero acrílico **A**, en donde la resina básica de copolímero acrílico **A** es un copolímero de al menos tres clases de monómeros vinílicos que tienen cada uno al menos una insaturación olefínica copolimerizable, comprendiendo los monómeros vinílicos al menos un monómero de tipo vinílico que contiene grupos amino **A1**, al menos un monómero **A2** seleccionado del grupo constituido por (met)acrilatos de alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 13 átomos de carbono en el grupo alquilo, y al menos un monómero vinílico hidrófilo **A3** que tiene un resto derivado de un poliéter-glicol que es un polietilen-glicol o un éter mixto de etilen- y propilen-glicol que tiene una fracción másica de al menos 60% de grupos oxietileno en la masa total de grupos oxialquileno, en donde uno de los grupos hidroxilo del polieterglicol se convierte en un grupo éter, y el otro grupo hidroxilo se consume por esterificación con un ácido monocarboxílico olefínicamente insaturado, o por eterificación con un alcohol olefínicamente insaturado, o por formación de uretano por reacción con un aducto de un (met)acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

50 La resina alquídica diluible en agua **B** tiene preferiblemente un índice de acidez de 0,2 mg/g a 5 mg/g, de modo particularmente preferido de 0,5 mg/g a 3 mg/g, y preferiblemente una viscosidad dinámica, medida en una dispersión de concentración 50% en agua a una temperatura de 23°C, y un esfuerzo de cizalla de 25 s⁻¹, de acuerdo con DIN EN ISO 3219, de 5 mPa.s a 25 mPa.s.

La resina alquídica **B** está basada en un producto de condensación de una resina alquídica **Ba** y un aducto **Bb** de un C₁- a C₄-monoalquiléter **Bb1** de un polioxietilen-glicol o de un C₁- a C₄-monoalquiléter **Bb2** de un éter mixto de etilen- y propilen-glicol, o mixturas de los mismos, y un anhídrido **Bb3** de un ácido cicloalifático dicarboxílico, siendo

preferiblemente la ratio de la suma de las cantidades de sustancia de **Bb1** y **Bb2** a la cantidad de sustancia de **Bb3** desde 0,95 mol:1,05 mol a 1,05 mol:0,95 mol.

5 La resina alquídica **B** diluible en agua se produce preferiblemente por reacción de **Ba** y **Bb** en condiciones de esterificación, es decir con eliminación de agua preferiblemente en presencia de un agente de arrastre tal como xileno por destilación azeotrópica y reciclo del agente de arrastre. También es posible utilizar catalizadores de esterificación usuales. La esterificación a una temperatura comprendida preferiblemente entre 170°C y 260°C se continúa hasta que una muestra extraída tiene un índice de acidez de 3 mg/g o inferior.

10 En US 3.878.140 se describe una composición de revestimiento que comprende una mezcla de (A) una mezcla de un copolímero acrílico (A1) producido a partir de metacrilato de metilo y un acrilato de alquilo o un metacrilato de alquilo que tienen cada uno de 2 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo, un segundo copolímero acrílico (A2) producido a partir de metacrilato de metilo y un monómero promotor de adhesión tal como 3-(2-metacril-oxietil)-2,2-espiro-ciclohexil-oxazolidina, y un plastificante (A3) que es un éster ftalato o una resina alquídica, y una composición acrílica pigmentada (B) que comprende un copolímero (B1) que es poli(metacrilato de metilo) o un copolímero de metacrilato de metilo o una mezcla de estos polímeros, y acetobutirato de celulosa (B2) y un plastificante orgánico (B3). El plastificante de resina alquídica descrito en esta memoria es un producto de reacción de ácidos grasos de aceites no secantes, un alcohol polivalente, y un ácido dicarboxílico o su anhídrido.

20 En la solicitud de patente publicada US 2005/0 096 407 A1 se ha dado a conocer un agente antiensuciamiento que es una combinación de un material activo como biocida y una dispersión no acuosa de un ligante polímero comprendiendo la última al menos una resina alquídica que tiene una fracción másica de materia no volátil de al menos 90%, una masa molar media *Z* comprendida entre 10 kg/mol y 250 kg/mol como medio dispersante para polimerización de una resina acrílica, con una ratio másica de porción alquídica a acrílica que va desde 50:50 a 30:70. La resina alquídica empleada puede ser una resina alquídica con alta proporción de aceite o con proporción media de aceite basada en ácidos grasos de soja o de linaza, como se ilustra también en los Ejs. 1A (aceite de soja, anhídrido trimelítico y trimetilol-etano) y 1B (ácido graso de aceite de soja, pentaeritritol, ácido crotónico y ácido isoftálico).

25 El índice de acidez se define, como es habitual, de acuerdo con DIN EN ISO 3682 como la ratio de la masa *m*(KOH) de hidróxido de potasio que es necesaria para neutralizar una muestra que tiene una masa *m* (Muestra) a dicha masa *m* (Muestra); en el caso de una solución o dispersión como una muestra, *m* (Muestra) se reemplaza por la masa *m* (sólidos) de materia sólida en dicha solución o dispersión, siendo la unidad usual "mg/g".

30 La resina alquídica **Ba** se produce de la manera usual, por co-condensación de uno o más polioles **Ba1** que tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula, uno o más ácidos polibásicos alfa (que tienen dos o más grupos ácidos por molécula) **Ba2**, y uno o más ácidos grasos **Ba3** que pueden estar reemplazados, o mezclados con, uno o más aceites triglicéridos **Ba4**. Opcionalmente, la mezcla de condensación puede contener también uno o más ácidos monobásicos **Ba5**. Preferiblemente, al menos uno de los ácidos grasos **Ba3** tiene al menos una insaturación olefínica por molécula. Preferiblemente, al menos uno de los aceites triglicéridos **Ba4** comprende al menos un residuo derivado de un ácido graso que tiene al menos una insaturación olefínica en su molécula.

Los polioles **Ba1** son compuestos hidroxilados alifáticos lineales o de cadena ramificada que tienen de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula, preferiblemente hasta 4 grupos hidroxilo por molécula, tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,2- y 1,4-butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, eritritol, treitol, pentaeritritol, ditrimetilol-propano, ditrimetilol-etano, sorbitol, y manitol.

40 Los ácidos polibásicos **Ba2** pueden ser alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, o aromáticos, teniendo de 2 a 4 grupos ácidos, y preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, y pueden seleccionarse preferiblemente del grupo constituido por ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido tetrahidroftálico, ácido adípico, ácido malónico, ácidos ciclohexano-dicarboxílicos, ácidos isoftálico y tereftálico, y ácido benzofenona-tetracarboxílico.

45 Los ácidos grasos **Ba3** son preferiblemente ácidos alifáticos monocarboxílicos al menos monoolefínicamente insaturados, que tienen preferiblemente de 4 a 24 átomos de carbono. Se prefieren los ácidos lauroleico, miristoleico, palmitoleico, oleico, gadoleico, erúcico, ricinoleico, linoleico y linoléico, así como mezclas de éstos, particularmente las mezclas existentes naturalmente tales como ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de girasol, ácido graso de aceite de cártamo, ácido graso de aceite de semillas de caucho, y ácido graso de taloil.

50 Los aceites triglicéridos **Ba4** son aceites que tienen preferiblemente un índice de yodo de 120 cg/g a 200 cg/g, de modo particularmente preferible aceite de soja, aceite de linaza, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de semillas de caucho, y taloil.

55 Los ácidos monobásicos **Ba5** son preferiblemente ácidos aromáticos monocarboxílicos tales como ácido benzoico o ácidos benzoicos alquil-sustituídos, ácidos cicloalifáticos monocarboxílicos, en particular los denominados ácidos resínicos, ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, tales como ácido isononanoico, ácido 2-etilhexanoico, o ácido Versático®, una mezcla de ácidos decanoicos alfa-ramificados. Preferiblemente, las resinas alquídicas **Ba** tienen un índice de acidez menor que 5 mg/g, de modo particularmente preferido desde 0,1 mg/g a 4 mg/g, y de modo espe-

cialmente preferido desde 0,2 mg/g a 3,5 mg/g. Su índice de hidroxilo es preferiblemente desde 30 mg/g a 100 mg/g, de modo particularmente preferido desde 40 mg/g a 90 mg/g, y de modo especialmente preferido desde 60 mg/g a 85 mg/g.

5 El aducto **Bb** es el producto de reacción de un monoalquil-éter que contiene grupos hidroxilo **Bb1** seleccionado del grupo constituido por C₁- a C₄-monoalquil-éteres **Bb11** de un polioxi-etilen-glicol, un C₁- a C₄-monoalquiléter **Bb12** de un éter mixto de etilen- y propilenglicol, y de mezclas de los mismos, y un anhídrido **Bb2** de un ácido cicloalifático dicarboxílico, siendo preferiblemente la ratio de la suma de las cantidades de sustancia de **Bb11** y **Bb12** a la cantidad de sustancia de **Bb2** desde 0,95 mol:1,05 mol a 1,05 mol:0,95 mol. El aducto **Bb** tiene preferiblemente un índice de acidez que va desde 5 mg/g a 60 mg/g, de modo particularmente preferido desde 10 mg/g a 45 mg/g, y de modo
10 especialmente preferido desde 15 mg/g a 40 mg/g.

Los éteres hidroxifuncionales **Bb11** son preferiblemente metil-, etil-, n-propil y n-butil-monoéteres de polietilenglicol, en donde el polietilen-glicol tiene una masa molar media ponderal comprendida preferiblemente entre 500 g/mol y 4000 g/mol, de modo particularmente preferido desde 750 g/mol a 3000 g/mol. El número medio de grupos hidroxilo por molécula es preferiblemente desde 0,8 a 1,2, de modo particularmente preferido desde 0,9 a 1,1. Son especial-
15 mente preferidos polietilen-glicoles parcialmente eterificados con etanol, y que tienen una masa molar de 1000 g/mol a 2000 g/mol.

Los éteres hidroxifuncionales **Bb12** son preferiblemente metil-, etil-, n-propil- y n-butil-monoéteres de un éter mixto de etilen- y 1,2-propilenglicoles, en donde la fracción másica de grupos oxietileno es de 10% a 85%, y la fracción másica de grupos oxipropileno es de 90% a 15%, calculada como la ratio de la masa de grupos oxialquilenos que tienen 2 ó 3 átomos de carbono, respectivamente, y la suma de las masas de todos los grupos oxialquilenos en el éter mixto **Bb12**, y tienen una masa molar media ponderal comprendida preferiblemente entre 500 g/mol y 10.000 g/mol, de modo particularmente preferido entre 1000 g/mol y 8.000 g/mol. El número medio de grupos hidroxilo por molécula es preferiblemente de 0,8 a 1,2, y de modo particularmente preferido de 0,9 a 1,1.
20

El anhídrido **Bb2** de un ácido cicloalifático dicarboxílico puede tener preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono y se selecciona preferiblemente del grupo constituido por anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, y sus homólogos tales como anhídrido metiltetrahidroftálico o anhídrido butil-tetrahidroftálico. Sorprendentemente, se ha encontrado que los anhídridos cíclicos de ácidos dicarboxílicos no cíclicos tales como anhídrido maleico o succínico no se comportan bien en el contexto de la presente invención, dado que empeoran la compatibilidad con los pigmentos.
25

30 La resina básica de copolímero acrílico **A** es un copolímero de al menos tres clases de monómeros vinílicos que tienen cada uno al menos una insaturación olefínica copolimerizable. La misma comprende al menos un monómero de tipo vinílico que contiene grupos amino **A1** que tiene preferiblemente al menos un grupo amino que es, de modo particularmente preferible, un grupo amino terciario. Monómeros vinílicos amino-funcionales particularmente útiles son ésteres de aminoalcoholes terciarios con ácido acrílico o metacrílico, tales como (met)acrilato de dimetil-aminoetilo, (met)acrilato de dimetil-aminopropilo, y amidas de diaminas monoterciarias-monoprimarias tales como dimetilaminoetil-(met)acrilamida, 3-N,N-dimetilaminopropil-(met)acrilamida, y los compuestos dietilamínicos correspondientes. Monómeros **A2** adicionales son (met)acrilatos de alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 13 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo. Monómeros adicionales presentes en la reacción de polimerización que conduce a **A** son monómeros vinílicos hidrófilos **A3** que tienen un resto derivado de polietilenglicol o un éter mixto de etilen- y propilenglicol que tienen una fracción másica de al menos 60% de grupos oxietileno en la masa total de grupos oxialquilenos, teniendo el fragmento poliéter una masa molar comprendida preferiblemente entre 200 g/mol y 5.000 g/mol, de modo particularmente preferible entre 500 g/mol y 1500 g/mol, donde uno de los grupos hidroxilo del polieterglicol se convierte en un grupo éter, preferiblemente un grupo metil-, etil- o butil-éter, y el otro grupo hidroxilo se consume por esterificación con ácido (met)acrílico u otros ácidos monocarboxílicos olefínicamente insaturados, o por esterificación con un alcohol olefínicamente insaturado tal como alil- o metalil-alcoholes, o por formación de uretano por reacción con un aducto de un (met)acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato. Se prefiere particularmente utilizar monómeros **A3** que son aductos de (met)acrilato de hidroxietilo, un isocianato aromático tal como toluileno-diisocianato o bis(4-isocianatofenil)metano, y un polietilen-glicol que tiene una masa molar de 200 g/mol a 5000 g/mol, ésteres de dicho polietilen-glicol con ácido (met)acrílico, y ésteres de dicho polietilen-glicol con alcohol (met)alílico. Pueden utilizarse también mezclas de dos o más monómeros **A3**. Las fracciones másicas de los monómeros **A1**, **A2** y **A3** son preferiblemente de 15% a 40%, de 15% a 45%, y de 30% a 60%, respectivamente, de modo particularmente preferible desde 20% a 35%, desde 20% a 40%, y desde 35% a 55%, respectivamente, y de modo especialmente preferible desde 25% a 30%, desde 25% a 35%, y desde 40% a 50%, respectivamente. La polimerización se conduce como es habitual en solución, utilizando alcoholes tales como isopropanol, o ésteres tales como acetato de butilo como disolventes, y catalizadores de tipo azo o peroxo tales como azobisisobutironitrilo, peroato de terc-amido o peróxido de terc-amilo.
40
45
50
55

60 Es también posible copolimerizar con los monómeros **A1** a **A3** cualesquiera monómeros adicionales **A4** que son también del tipo vinílico, es decir tienen también al menos un grupo copolimerizable olefínicamente insaturado en sus moléculas. Estos monómeros **A4** pueden utilizarse también en mezclas de dos o más de estos monómeros **A4**. Tales monómeros son preferiblemente estireno, cualquiera de los isómeros de alquil-estirenos, particularmente me-

til-estirenos ("vinil-tolueno"), vinil-naftaleno, alquil-ésteres de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, dialquil-ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados, hidroxialquil-ésteres de los mismos ácidos, amidas y nitrilos insaturados derivados de tales ácidos, alquil-vinil-éteres, y alquil-vinil-cetonas. Monómeros ácidos de tipo vinílico, tales como los ácidos acrílico o metacrílico son, por supuesto, menos preferidos.

- 5 Los constituyentes **A** y **B** se mezclan en una ratio másica de 45% a 75% de **A** y de 55% a 25% de **B**, preferiblemente de 50% a 70% de **A** y de 50% a 30% de **B**, y de modo particularmente preferible desde 55% a 65% de **A** y desde 45% a 35% de **B**.

- 10 Los pigmentos incluyen pigmentos tanto inorgánicos como orgánicos. Ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen dióxido de titanio, óxido de cinc, negro de carbono, óxidos de hierro, vanadatos de bismuto, siena o tierra de sombra cruda y calcinada, verde de óxido de cromo, pigmentos de cadmio, pigmentos de cromo, etc. Ejemplos de pigmentos orgánicos incluyen ftalocianinas, quinacridonas, quino-ftalonas, antraquinonas, isoindolinas, pirantronas, indantronas, derivados de dioxacina, diceto-pirrolpirroles, azo-compuestos, etc. Opcionalmente, pueden añadirse pigmentos de carga, tales como arcilla, sílice, talco, mica, wollastonita, serrín, y análogos.

- 15 La pasta de pigmento puede producirse a partir de la resina en pasta **AB** y al menos un pigmento seleccionado del grupo constituido por pigmentos inorgánicos y pigmentos orgánicos. Estos se realiza preferiblemente por mezcla de la resina en pasta **AB** con al menos un pigmento, homogenización de la mixtura bajo cizallamiento para formar una pasta de pigmento, y mezcladura de dicha pasta de pigmento con una pintura no pigmentada o pigmentada en blanco que comprende un ligante de pintura orgánico. El ligante de pintura orgánico se selecciona preferiblemente del grupo constituido por resinas alquídicas, resina acrílica, resinas alquídicas modificadas con grupos acrílicos, resinas uretano-alquídicas, y resinas acrílicas modificadas con uretano. Sin embargo, pueden utilizarse también otros ligantes de pinturas tales como resinas de poliuretano, solos, o en mixtura con una o más de las arriba mencionadas. La pasta de pigmento así producida puede utilizarse en combinación con una pintura suspendida en agua o con una pintura suspendida en disolvente, y ofrece en todas las combinaciones pinturas coloreadas o pigmentadas con brillo elevado e intensidad de color satisfactoria.

- 25 Pueden alcanzarse contenidos altos de pigmento en las pastas de pigmento de acuerdo con la presente invención sin el uso de grandes cantidades de disolvente. Si se utilizan pigmentos orgánicos, el contenido de pigmento está comprendido convenientemente dentro de fracciones másicas de 5% a 45%, preferiblemente desde 25% a 40%. Si se utilizan pigmentos inorgánicos, el contenido de pigmento debería ser preferiblemente mayor que una fracción másica de 10% en peso o, más preferiblemente, incluso mayor que 60%. Si se utilizan pigmentos translúcidos, v.g. óxidos de hierro translúcidos, el contenido de pigmento puede ser mayor que una fracción másica de 5%, preferiblemente mayor que 20%, o incluso 30% o mayor.

Si se desea, las pastas de pigmento de acuerdo con la invención pueden comprender también agentes antiespumantes, agentes de deslustre, agentes anti-deposición, agentes anti-piel, tales como metil- etil-cetoxima, y/u otros aditivos adecuados.

- 35 La invención está dirigida también a un método para pigmentación de una pintura por selección de una pintura base de un conjunto de pinturas base y mezcladura subsiguiente de la pintura base con una o más de las pastas de pigmento arriba descritas. Aunque en teoría es posible mezclar todos los colores utilizando una sola pintura base clara, generalmente se utilizan también pinturas base blancas en sistemas de pigmentación para obtener colores con poder cubriente suficiente.

- 40 En caso deseado pueden utilizarse diferentes grados de pinturas base pigmentadas en blanco.

Generalmente, se utilizan también un número limitado de pinturas base pre-pigmentadas para aumentar el alcance de los colores miscibles con suficiente poder cubriente. En caso deseado pueden utilizarse también pinturas base separadas para brillo alto, o pinturas de brillo satinado.

- 45 Las pastas de pigmento de acuerdo con la presente invención son particularmente útiles debido a que pueden utilizarse con una gran diversidad de resinas ligantes de pinturas, tales como resinas alquídicas de secado al aire suspendidas en agua, resinas acrílicas, y resinas de poliuretano, así como resinas alquídicas o resinas acrílicas suspendidas en disolventes. Las mismas conducen a pinturas con brillo satisfactorio y dispersión del pigmento así como estabilidad del color excelentes.

- 50 Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar adicionalmente la invención sin pretender limitarse a las características descritas en los ejemplos.

En los ejemplos, todas las cantidades o contenidos con la unidad "%" son fracciones másicas a no ser que se indique otra cosa.

La viscosidad se midió a 23°C con un esfuerzo de cizalla de 100 s⁻¹, de acuerdo con ISO 3239. La fracción másica de sólidos ("contenido no volátil") se calculó de acuerdo con iso 3251. El contenido de aceite es la fracción másica de aceite(s) en la masa de la resina alquídica, con la unidad habitual "%".

EJEMPLOS

5 Ejemplo 1 Preparación de una resina alquídica B

Se preparó un aducto por reacción de 929 g de monometoxi-poliétilen-glicol que tenía una masa molar de 200 g/mol con 71 g de anhídrido tetrahidrofáltico en presencia de 1 g de trietilamina como catalizador a 150°C hasta que se alcanzó un índice de acidez constante de 26,5 mg/g.

Después de enfriar, se mezclaron 644 g de este aducto con 409 g de una resina alquídica que tenía un índice de hidroxilo de 70 mg/g y un índice de acidez menor que 3 mg/g producida a partir de 160 g de aceite de girasol, 72 g de ácido benzoico como terminador de cadena, 100 g de anhídrido ftáltico y 100 g de pentaeritritol. Se añadió xileno a lo anterior en la cantidad de 10% de la masa de la mezcla de resinas, se calentó la mezcla resultante a 220°C, y se separó completamente el agua, después de lo cual se eliminó el xileno por destilación. El producto remanente tenía un índice de acidez menor que 2,5 mg/g. La viscosidad dinámica de la resina era 9,5 Pa·s, medida sobre una solución acuosa de concentración 50%. Esta viscosidad no cambiaba durante el almacenamiento a 40°C en el transcurso de dos semanas.

Ejemplo 2 Preparación de un copolímero acrílico A

Una mezcla de 270 g de metacrilato de dimetilaminoetil, 50 g de acrilato de butilo y 230 g de acrilato de 2-etilhexilo y 450 g de un aducto preparado por reacción de 1 mol de cada uno de metacrilato de hidroxietilo, toluileno-diisocianato y poliétilenglicol-monometil-éter seco que tenía una masa molar de 750 g/mol se añadieron, simultáneamente con 20 g de peroxoato de terc-amilo disueltos en 200 g de isopropanol durante un periodo de 5 horas a 330 g de isopropanol en condiciones de reflujo y con agitación bajo una atmósfera protectora de nitrógeno. La mezcla se agitó durante una hora después de completarse la adición, y posteriormente, se añadieron 20 g más de la solución de catalizador. Cuando hubo cesado la reacción y la concentración residual de monómero era inferior a 0,3%, se eliminó el disolvente por destilación a aproximadamente 110°C a presión reducida. El recipiente de reacción se purgó luego con nitrógeno, y la masa de reacción se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

Ejemplo 3 Preparación de una resina en pasta

600 g de la resina alquídica del Ejemplo 1 y 400 g de la resina alquídica del Ejemplo 2 se mezclaron después de cargar ambas resinas en una caldera de resina y con agitación a 80°C durante 1 hora hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se paró el calentamiento, mientras continuaba la agitación, y se añadieron después 1222 g de agua durante un periodo de 30 minutos, después de lo cual se dejó enfriar la caldera a la temperatura ambiente. Se obtuvo una solución semi-viscosa y clara de la resina de molienda que tenía una fracción másica de sólidos de aproximadamente 45%.

Ejemplo 4 Formulación de pinturas básicas blancas

35 4.1 Resina Alquídica Blanca Suspendida en Disolvente

303 g de una resina alquídica suspendida en disolvente (Vialkyd® AS 6172/55 SD60, Cytec Surface Specialties Austria GmbH, una resina alquídica basada en aceite de soja que tenía un contenido de aceite de 57%, disuelta en Shellsol® D60, y una mezcla de C₁₀- a C₁₂-parafinas y -naftenos, que tenía una fracción másica baja - menor que 0,1% - de aromáticos), se mezclaron luego 67 g de Shellsol® D60, y 268 g de un pigmento blanco de dióxido de titanio (Kronos® 2190, Kronos Titan GmbH) y se molieron en un molino de perlas a la temperatura ambiente durante 30 minutos, y se diluyeron luego con una mezcla de 303 g adicionales de Vialkyd® AS 6172/55 SD60, 6,7 g de un agente antipiel (Additol® XL 297/100, basado en una oxima, Cytec Surface Specialties Austria GmbH), una mezcla secante de 16,8 g de cada uno de Octa-Soligen Cobalt 1®, Octa-Soligen Calcio 2® y Octa-Soligen Zirconium 6® (secadores de octoato metálico, Borchers GmbH, donde el número indica la fracción másica en % de octoato metálico en la solución, utilizando como disolvente Shellsol® D60), y 1,9 g de un aditivo de fluidez y nivelación (Additol® VXL 4930, basado en una silicona modificada con poliéter, Cytec Surface Specialties Austria GmbH). La pintura blanca resultante (aproximadamente 1000 g) tenía una viscosidad medida como se ha descrito arriba de 142 mPa·s.

4.2 Pintura Alquídica Blanca Suspendida en Agua

395 g de una resina alquídica suspendida en agua (Resydrol® AY586w/38WA, una resina alquídica modificada con grupos acrílicos, Cytec Surface Specialties Austria GmbH) y 254 g de un pigmento blanco de dióxido de titanio (Kronos® 2059, tratado hidrófilamente, Kronos Titan GmbH), 21,5 g de un secante de combinación (Additol® VXW 4940, una emulsión de agentes secantes basada en compuestos de Co, Ba, y Zr, diluida hasta 50% de concentración con agua desionizada, Cytec Surface Specialties Austria GmbH), 1,45 g de un antiespumante (basado en hidrocarburos líquidos, Additol® VXW 6211, Cytec Surface Specialties Austria GmbH) y 5,35 g de un aditivo de fluidez y nivelación (Additol® XW 329, basado en una silicona modificada con poliéter, Cytec Surface Specialties Austria GmbH) se

mezclaron y se molieron en un molino de perlas a la temperatura ambiente durante 30 minutos, y se diluyeron luego con una mixtura de 268 g adicionales de Resydrol® AY S86w/38WA, 5,35 g de Additol® XL 297 (véase arriba), 24,4 g de agua desionizada, y 7,3 g de una solución acuosa de amoníaco de concentración 25%. La pintura blanca resultante (aproximadamente 1000 g) tenía una viscosidad medida como se ha descrito arriba de 949 mPa·s y un pH de 8,5 a 9,0, determinado sobre una dispersión de concentración 10% en agua.

Ejemplo 5 Preparación de Pastas de pigmento

Se prepararon pastas de pigmento coloreadas a partir de la resina en pasta de acuerdo con la invención del Ejemplo 3 como sigue (masas de los constituyentes en g):

Tabla 1 Pastas de pigmento de Acuerdo con la Invención

Pasta de Pigmento	5.1	5.2	5.3	5.4
Resina del Ejemplo 3	40,30	40,30	40,30	35,40
Agua desionizada	22,50	22,50	22,50	22,40
Aditivo (1)	0,20	0,20	0,20	1,20
Aditivo (2)	2,00	2,00	2,00	2,00
Pigmento	35,00	35,00	35,00	40,00
Color de los pigmentos	Amarillo (3)	Rojo (4)	Violeta (5)	Verde (6)
(1) Aditivo conservante basado en isotiazolinona (Additol® VXW 6372, Cytec Surface Specialties Austria GmbH)				
(2) Aditivo antiespumante basado en hidrocarburos líquidos (Additol® VXW 6211, Cytec Surface Specialties Austria GmbH)				
(3) Hostaperm® Amarillo H3G (Pigmento Amarillo 154)				
(4) Hostaperm® Rojo H3B (Pigmento Violeta 19)				
(5) Hostaperm® Violeta RL spec (Pigmento Violeta 23)				
(6) Hostaperm® Verde GG01				

Ejemplo 6 Resultados de Aplicación de Pinturas Pigmentadas

Pastas de Pigmento comerciales suspendidas en agua (Colanyl®, Clariant International Ltd.) y pastas de Pigmento suspendidas en disolvente (Hostatint®, ídem) en diferentes colores utilizando los Pigmentos Hostaperm H Amarillo H3G (Pigmento Amarillo 154), Hostaperm® Rojo E3B (Pigmento Violeta 19), Hostaperm® Violeta RL spec (Pigmento Violeta 23), y Hostaperm® Verde GG01, se compararon con las pastas de Pigmento del Ejemplo 5 producidas a partir de los mismos Pigmentos que los grados comerciales, pero con la resina en pasta del Ejemplo 3, por preparación de pinturas Pigmentadas a partir de la pintura alquídica blanca suspendida en disolvente del Ejemplo 4.1 y la pintura alquídica blanca suspendida en agua del Ejemplo 4.2.

Las pastas de Pigmento 5.1 a 5.4, y para fines de comparación, las pastas de Pigmento comerciales suspendidas en agua y suspendidas en disolvente se utilizaron como pastas de Pigmentación para preparar pinturas coloreadas basadas en las pinturas blancas de los Ejemplos 4.1 y 4.2, de acuerdo con las fórmulas siguientes:

Tabla 2 Preparación de Pintura (Datos de la Pasta de Pigmento y Masa de la Pasta de Pigmento en g)

Pintura t No.	Datos de la Pasta de Pigmento		Masa de la Pasta de Pigmento en g para	
	Viscosidad* en mPa·s	Fracción Másica de Pigmento en %	Pintura Blanca sb (-1) del Ejemplo 4.1	Pintura Blanca wb (-2) del Ejemplo 4.2
6.1-	868	35	5,0	5,0
6.2C-	706	33	5,3	5,3
6.3H-	1700	33	5,0	5,0
6.4-	439	35	5,0	5,0

ES 2 382 196 T3

6.5C-	580	32	5,4	5,4
6.6-	300	35	5,0	5,0
6.7C-	502	30	5,8	5,8
6.8H-	1000	20	8,8	8,8
6.9-	326	40	5,0	5,0
6.10C-	340	50	4,0	4,0
6.11 H-	970	45	4,4	4,4

Las pinturas 6.1, 6.4, 6.6 y 6.9 se prepararon con las pastas de Pigmentación 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, respectivamente. Las pinturas 6.2 C, 6.5 C, 6.7 C y 6.10 C se prepararon con las pastas de Pigmento suspendidas en agua Colanyl® Amarillo H3G 100, Colanyl® Rojo 3B 130, Colanyl® Violeta RL131 y Colanyl® Verde GG131, respectivamente, y las pinturas 6.3 H, 6.8 H y 6.11 H se prepararon con las pastas de Pigmento suspendidas en disolvente Hostatint® Amarillo AH3G 100, Hostatin® Violeta ARL 100, y Hostatin® Verde GG30, respectivamente. Se añaden como sufijo un "1" o un "2" a las designaciones de las pinturas dependiendo de si la pintura se había preparado utilizando 152 g de la pintura blanca suspendida en disolvente (sb) 4.1 ó 162 g de la pintura blanca suspendida en agua (wb) 4.2.

Se midieron el brillo y la intensidad de color sobre películas de pintura preparadas a partir de estas pinturas con un bastidor de aplicación (BYK-Gardner PA-2056) con una potencia de película húmeda de 150 µm sobre un panel de vidrio (10 cm x 15 cm) y se secaron durante 24 horas a la temperatura ambiente (21°C). Los resultados se resumen en la Tabla 3. El brillo se midió a la temperatura ambiente (21°C) y con 50% de humedad relativa, con un medidor Micro-TriBrillo BYK, y se evaluó la intensidad de color, designando "1" potencia de Pigmentación máximo, y designando "5" potencia de Pigmentación bajo.

Tabla 3 Resultados de los Tests de Pinturas

Pintura No.	Pintura 6.XX-1 (sb)			Pintura 6.XX-2 (wb)		
	Brillo 20°	Brillo 60°	Intensidad de Color	Brillo 20°	Brillo 60°	Intensidad de Color
6.1-	83,8	92,0	1	76,5	86,5	1
6.2C-	80,8	90,6	5	75,6	86,5	1
6.3H-	82,3	91,8	1	53,0	77,7	5
6.4-	83,2	90,5	1	75,1	85,1	1
6.5C-	80,9	88,2	4-5	73,5	84,5	3
6.6-	82,6	89,8	1	71,3	84,3	2
6.7C-	80,1	86,9	4	73,4	84,2	1
6.8H-	82,5	89,1	3-4	62,4	80,7	5
z 6.9-	83,1	90,7	2	75,9	85,2	3
6.10C-	81,0	87,7	5	76,0	85,8	3
6.11 H-	82,1	90,4	2	66,1	81,5	5
Pintura blanca			-	76,5	86,7	-

Puede verse por esta tabla que las pastas de Pigmento fabricadas con la resina en pasta de acuerdo con la invención producen resultados favorables en combinación con una pintura blanca suspendida en agua, comparables a los obtenidos con una pasta de Pigmento comercial suspendida en agua, mientras que una pasta de Pigmento comercial suspendida en disolvente en combinación con la misma pintura suspendida en agua tiene brillo y intensidad de color menores.

Por otra parte, las pastas de Pigmento fabricadas con la resina en pasta de acuerdo con la invención dan también resultados favorables en combinación con una pintura blanca suspendida en disolvente, comparables a los obtenidos con una pasta de Pigmento comercial suspendida en disolvente, mientras que una pasta de Pigmento comercial

suspendida en agua en combinación con la misma pintura suspendida en disolvente tiene brillo y intensidad de color menores.

La resina en pasta de acuerdo con la invención tiene por tanto compatibilidad excepcionalmente satisfactoria tanto con pinturas suspendidas en disolvente como suspendidas en agua, comportándose en ambos casos de manera equiparable a la misma clase de pastas de Pigmento disponibles comercialmente de la técnica anterior, sin concepción alguna en lo que respecta a compatibilidad universal. Se han encontrado los mismos resultados cuando se fabricaron pinturas Pigmentadas basadas en ligantes de pintura acrílicos suspendidos en disolvente y suspendidos en agua. Por consiguiente, es suficiente para formulación de las pinturas preparar solamente una pasta de Pigmentación basada en la resina en pasta de acuerdo con la invención, para uso con pinturas alquídicas suspendidas en agua o suspendidas en disolvente y para uso también con pinturas acrílicas suspendidas en agua o suspendidas en disolvente, eliminando con ello la necesidad de almacenar pastas de Pigmento diferentes para cada uno de los ligantes de pintura mencionados.

Se ha encontrado también que las pastas de Pigmento preparadas con resinas en pasta de acuerdo con la invención pueden utilizarse para resinas híbridas basadas en resinas alquídicas con grupos acrilato, así como para resinas alquídicas de uretano y resinas acrílicas de uretano como ligantes de pinturas, y también en combinación con los materiales de Pigmentos inorgánicos y orgánicos mencionados anteriormente.

El importante efecto de los monómeros de la clase A3 en la resina básica de copolímero acrílico puede observarse óptimamente por una comparación en la que esta clase de monómeros A3 está ausente.

Ejemplo 7 Pasta de Pigmento a Partir de Una Resina de Copolímero Acrílico Comparativa

20 7.1 Resina Acrílica Comparativa

Una mixtura de 250 g de metacrilato de dimetilaminoetilo, 650 g de acrilato de n-butilo, y 100 g de acrilato de hidroxietilo se añadió, simultáneamente con una solución de 20 g de azobis-isovaleronitrilo en 70 g de metoxipropanol, durante un periodo de 8 horas a un vaso de vidrio cargado con 260 g de metoxipropanol mantenido a 85°C, y los contenidos del vaso se agitaron bajo una atmósfera protectora de nitrógeno. Una vez completada la adición, la mixtura de reacción se agitó durante 2 horas más, se añadió una nueva cantidad de 1 g del mismo iniciador de radicales, se disolvió en 10 g de metoxipropanol, y la mixtura de reacción se agitó durante 2 horas más. Se añadieron luego 20 g más de metoxipropanol, y la mixtura se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

7.2 Mixtura de Resinas Alquídica y Acrílica

129 g de la solución de resinas acrílicas del Ejemplo 7.1 se transfirieron a un vaso de vidrio, y se eliminó el disolvente metoxipropanol por destilación a 140°C a presión reducida. Se lavó luego abundantemente el vaso con nitrógeno, y después de enfriar por debajo de 100°C, se añadieron 133 g de la resina alquídica del Ejemplo 1, y se mezcló bien con la resina acrílica a 80°C durante una hora. La mixtura se enfrió bajo agitación por desconexión del calentamiento, y por adición de 313 g de agua totalmente desionizada durante un periodo de 30 minutos. El vaso y su contenido se dejaron enfriar luego a la temperatura ambiente. Se obtuvo una mixtura heterogénea de resina y agua, que tenía una fracción másica de sólidos de aproximadamente 45%.

7.3 Preparación de una Pasta de Pigmento

Se tomó una muestra de 30,1 g de la mixtura del Ejemplo 7.2 inmediatamente después de la homogenización y antes de la separación de fases, se mezcló con 27,7 g de agua desionizada, 0,2 g de un conservante basado en isotiazolinona (Additol® VXW 6372, Cytec Surface Specialties Austria GmbH), 2 g de un antiespumante basado en hidrocarburos líquidos (Additol® VXW 6211, Cytec Surface Specialties Austria GmbH), y 40 g de un Pigmento rojo de quinacridona (Pigmento Violeta 19, Hostaperm® Rojo E3B, Clariant Deutschland GmbH). La mixtura se homogenizó en un molino de perlas a la temperatura ambiente (21°C) durante 30 minutos.

7.4 Preparación de una Pintura Pigmentada

Se preparó una pintura Pigmentada por adición de 5 g de la pasta de Pigmento del Ejemplo 7.3 a 152 g de la pintura alquídica blanca suspendida en disolvente del Ejemplo 4.1. Se midieron el brillo y la intensidad de color sobre películas de pintura preparadas a partir de estas pinturas con un bastidor de aplicación IBYK-Gardner PA-2056) en una potencia de película húmeda de 150 µm sobre un panel de vidrio (10 cm x 15 cm) y se secaron durante 24 horas a la temperatura ambiente (21°C). Los resultados se resumen en la Tabla 4. El brillo se midió a la temperatura ambiente (21°C) y 50% de humedad relativa, con un medidor BYK-Micro-Trigloss, y se evaluó la intensidad de color, designando "1" potencia de Pigmentación máximo, y designando "5" potencia de Pigmentación baja.

Tabla 4 Resultados Utilizando una Resina en Pasta Producida a Partir de una Resina Acrílica Comparativa

Paint	Brillo at 20°	Brillo at 60°	Intensidad de Color
7.4	51	79	5

Se obtuvieron resultados similares cuando se utilizó una pintura alquídica suspendida en agua (la pintura blanca del Ejemplo 4.2) en combinación con la pasta de Pigmento del Ejemplo 7.3.

- 5 Esta comparación muestra que el brillo y la intensidad de color se mejoran notablemente en las pinturas Pigmentadas si se utiliza una resina acrílica básica modificada hidrófilamente como un componente de una resina en pasta, junto con las resinas alquídicas de acuerdo con la invención. Este efecto beneficioso se observa en pinturas tanto suspendidas en disolvente como suspendidas en agua.

REIVINDICACIONES

1. Una resina en pasta **AB** que es una mezcla de una resina alquídica diluible en agua **B** y una resina copolímera acrílica básica **A**, en donde la resina copolímera acrílica básica **A** es un copolímero de al menos tres clases de monómeros vinílicos que tienen cada uno al menos una insaturación olefínica copolimerizable, comprendiendo los monómeros vinílicos al menos un monómero de tipo vinílico que contiene grupos amino **A1**, al menos un monómero **A2** seleccionado del grupo constituido por (met)acrilatos de alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 13 átomos de carbono en el grupo alquilo, y al menos un monómero vinílico hidrófilo **A3** que tiene un resto derivado de un poliéter-glicol que es un polietilén-glicol o un éter mixto de etilén- y propilén-glicol que tiene una fracción másica de al menos 60% de grupos oxietileno en la masa total de grupos oxialquileno, en donde uno de los grupos hidroxilo del poliéterglicol se convierte en un grupo éter, y el otro grupo hidroxilo se consume por esterificación con un ácido monocarboxílico olefínicamente insaturado, o por esterificación con un alcohol olefínicamente insaturado, o por formación de uretano por reacción con un aducto de un (met)acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato.
2. La resina en pasta **AB** de la reivindicación 1 en donde la resina alquídica diluible en agua **B** tiene un índice de acidez de 0,2 mg/g a 5 mg/g.
3. La resina en pasta **AB** de la reivindicación 1 en donde la resina alquídica diluible en agua **B** está basada en un producto de condensación de una resina alquídica **Ba** y un aducto **Bb** de un C₁- a C₄-monoalquil-éter **Bb1** de un polioxietilén-glicol o de un C₁- a C₄-monoalquiléter **Bb2** de un éter mixto de etilén- y propilén-glicol, o mezclas de los mismos, y un anhídrido **Bb3** de un ácido cicloalifático dicarboxílico, y en donde en la resina alquídica diluible en agua **B**, la ratio de la suma de las cantidades de sustancia de **Bb1** y **Bb2** a la cantidad de sustancia de **Bb3** es de 0,95 mol:1,05 mol a 1,05 mol:0,95 mol.
4. La resina en pasta **AB** de la reivindicación 1 en donde la fracción másica de monómeros **A1** es de 15% a 40%, la fracción másica de monómeros **A2** es de 15% a 45%, y la fracción másica de monómeros **A3** es de 30% a 60%.
5. La resina en pasta **AB** de la reivindicación 1 en donde el monómero **A3** es un producto de reacción de polietilén-glicol-monoéter, toluileno-diisocianato y metacrilato de hidroxietilo.
6. La resina en pasta **AB** de la reivindicación 3 en donde la resina alquídica **Ba** se produce por co-condensación de uno o más polioles de **Ba1** que tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula, uno o más ácidos polibásicos **Ba2**, y uno o más ácidos grasos **Ba3** que pueden reemplazarse, o mezclarse con, uno o más aceites triglicéridos **Ba4**.
7. La resina en pasta **AB** de la reivindicación 1 en donde los constituyentes **A** y **B** están mezclados en una ratio másica de 45% a 75% de **A** y de 55% a 25% de **B**.
8. Una pasta de Pigmento que comprende la resina en pasta **AB** de la reivindicación 1 y al menos un Pigmento seleccionado del grupo constituido por Pigmentos inorgánicos y Pigmentos orgánicos.
9. Un método de uso de la resina en pasta de la reivindicación 1 que comprende mezclar dicha resina en pasta **AB** con al menos un Pigmento, homogenizar la mezcla bajo cizallamiento para formar una pasta de Pigmento, y mezclar dicha pasta de Pigmento con una pintura no Pigmentada o Pigmentada en blanco que comprende un ligante de pintura orgánico.
10. El método de la reivindicación 9, en donde dicho ligante de pintura se selecciona del grupo constituido por resinas alquídicas, resinas acrílicas, resinas alquídicas modificadas con grupos acrílicos, resinas alquídicas de uretano, y resinas acrílicas modificadas con uretano.
11. El método de la reivindicación 9, en donde la pintura es una pintura suspendida en agua.
12. El método de la reivindicación 9, en donde la pintura es una pintura suspendida en disolvente.