

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 868**

51 Int. Cl.:

C09B 67/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09B 67/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2008 E 08760041 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2150587**

54 Título: **Aditivo con un bajo contenido en polvo y mezclas de pigmento con color mejorado**

30 Prioridad:

06.06.2007 US 933410 P

15.02.2008 US 70202

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

21.05.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**ADAMS, JOHN;
REINICKER, ROGER;
COLE, DAMIEN THURBER y
FINNEGAN, GERARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 461 868 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

Aditivo con un bajo contenido en polvo y mezclas de pigmento con color mejorado

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición de pigmento sólida con un bajo contenido en polvo, a una composición de pigmento sólida con un bajo contenido en polvo y a una composición polimérica pigmentada que comprende dicha composición de pigmento.

El documento EP 0 704 560 se refiere a fibras termoplásticas pigmentadas que están estabilizadas frente a los efectos deletéreos de la radiación actínica mediante el uso de una combinación de un estabilizante frente a la luz amina impedido y un absorbente UV.

10 El documento WO 03/102116 se refiere a soluciones carotenoides oleosas para la preparación de composiciones nutritivas o farmacéuticas.

El documento EP 1 101 800 se refiere a composiciones de recubrimiento coloreadas que comprenden un pigmento dicetopirrolpirrol, un estabilizante frente a la luz amina impedido, un derivado de benzotriazol, un antioxidante y un polímero de polietileno.

15 El documento EP 1 074 587 se refiere a composiciones de recubrimiento coloreadas que comprenden un pigmento de γ -quinacridona, un estabilizante frente a la luz amina impedido, un derivado de benzotriazol, un antioxidante y un polímero de polietileno.

El documento de Estados Unidos 5.455.288 se refiere a gránulos concentrados de color que comprenden una resina particulada polimérica que está recubierta con un pigmento y un aglutinante.

20 Una composición de pigmento con un bajo contenido en polvo con una buena dispersión y una excelente intensidad de color se prepara mezclando uno o más estabilizantes poliméricos fundidos, licuados o maleables, por ejemplo, antioxidantes, estabilizantes frente a la luz y similares, con uno o más pigmentos que produce, después de enfriar, una composición sólida que comprende predominantemente, es decir al menos el 70 % en peso, del pigmento y el estabilizante en el que el pigmento se adhiere y está en contacto directo con el estabilizante ahora solidificado. Los estabilizantes sustituyen y funcionan como agentes humectantes en las composiciones de pigmento y contribuyen a
25 la estabilización tras la incorporación de la composición a sistemas poliméricos. En muchos casos, las composiciones con un bajo contenido en polvo preparadas de esta forma proporcionan una mayor intensidad de color cuando se incorporan a un polímero que cuando la misma combinación de pigmento(s) y estabilizante(s) se añaden a una formulación polimérica sin la formación de la composición de pigmento/estabilizante proporcionada en el presente documento.

30 Los procedimientos de preparación de las composiciones de pigmento con un bajo contenido en polvo incluyen la extrusión de una mezcla que comprende al menos el 70 % en peso de pigmento y estabilizante, la mezcla a alta cizalladura de un estabilizante con un pigmento con poco o ningún calentamiento externo, en el que el calor generado por la mezcla a alta cizalladura es suficiente para licuar el componente estabilizante, y la mezcla con baja cizalladura usando la aplicación de calentamiento adicional.

35 Entre los aditivos habituales encontrados en composiciones poliméricas están los colorantes, tales como pigmentos, y los estabilizantes, tales como antioxidantes y estabilizantes frente a la luz. Muchos materiales poliméricos comerciales requieren estabilizantes tanto para el procesamiento como para la maduración a largo plazo, mientras que los pigmentos ofrecen, naturalmente, un rango completo de opciones de color con una buena durabilidad.

40 Con el fin de obtener buenas propiedades de color e impedir problemas en el procesamiento del polímero, los pigmentos con frecuencia se tratan o se procesan de alguna forma antes de su incorporación a un sistema polimérico. Dicho pretratamiento del pigmento puede proporcionar, por ejemplo, unas mejores propiedades de manipulación tales como una mejor fluidez del pigmento o una formación de polvo reducida y/o impedir que el pigmento se aglutine durante el procesamiento para proporcionar una mejor dispersión del pigmento en el polímero que puede producir una mayor intensidad de color.

45 Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos nº 7.033.429; 7.029.818; 6.596.073; 6.369.131 y 4.055.439 desvelan formas de preparar preparaciones de pigmento con un bajo contenido en polvo fácilmente manipulables de pigmentos orgánicos e inorgánicos. Los materiales empleados con frecuencia en dichas preparaciones incluyen tensioactivos, agentes humectantes, ceras, resinas poliméricas y similares.

50 No obstante, hay que ser consciente de las interacciones entre los componentes de una formulación de pigmento y los otros aditivos encontrados en el sistema polimérico. Algunas de estas interacciones pueden tener un impacto negativo no sólo sobre el procesamiento, sino también sobre el color resultante.

Se ha comprobado que se puede reducir o eliminar la necesidad de los aditivos anteriormente mencionados, es decir, tensioactivos, agentes humectantes, ceras, resinas poliméricas, etc. mediante las composiciones de pigmento con un bajo contenido en polvo de la presente invención. Estas composiciones de alta intensidad de color fácilmente

manipulables se forman fácilmente de manera directa mezclando los pigmentos con ciertos estabilizantes poliméricos en condiciones en las que los estabilizantes están en estado licuado o maleable. En muchos casos, la evolución de color obtenida no se puede conseguir fácilmente mediante los vehículos convencionales.

5 Por consiguiente, se proporciona un procedimiento de preparación de una composición de pigmento sólida con un bajo contenido en polvo, dicha composición de pigmento que comprende

- a) uno o más pigmentos orgánicos y/o inorgánicos,
- b) uno o más estabilizantes poliméricos seleccionados entre antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, absorbentes ultravioletas y mezclas de dichos estabilizantes poliméricos, en el que el estabilizante seleccionado o la mezcla de estabilizantes tiene un punto de fusión de 200 °C o inferior,
- 10 preferentemente de 170 °C o inferior, más preferentemente de 150 °C o inferior, en el que la cantidad de a) y b) es del 70 al 100 % en peso y la relación ponderal es de entre 19:1 aproximadamente y 1:19 aproximadamente, y
- c) del 0 al 30 %, con frecuencia menos del 20 % y preferentemente del 0 al 10 %, por ejemplo del 0 al 5 % en peso de uno o más componentes distintos de a) y b), en base al peso total de la composición de pigmento,

15 en el que el pigmento se adhiere y está en contacto directo con el estabilizante, procedimiento que comprende la combinación de uno o más pigmentos orgánicos y/o inorgánicos a) con uno o más estabilizantes poliméricos o mezcla de estabilizantes b) en una relación de a) a b) de 19:1 aproximadamente a 1:19 aproximadamente y opcionalmente hasta el 30 % en peso de componentes c) para formar una mezcla que se somete a mezcla en condiciones en las que el componente estabilizante está en estado licuado o maleable,

20 opcionalmente en presencia de otros materiales inertes que se pueden separar, seguido del enfriamiento de la composición para formar un sólido.

Por lo general, al menos el 70 % en peso del material presente durante la mezcla del estabilizante licuado o maleable con el pigmento a) y el componente c) está compuesto del peso combinado del componente de pigmento a) y el componente estabilizante b). En una realización los únicos materiales presentes durante la mezcla son los componentes a), b) y c); naturalmente, cuando la cantidad de c) es del 0 % en peso, en esta realización únicamente están presentes los componentes a) y b).

25

"Otros materiales inertes que se pueden separar" se refiere a materiales que no se incorporan a la composición de pigmento final y tienen de poco a ningún impacto sobre el procedimiento de esta preparación. Estos materiales incluyen, por ejemplo, agua que puede estar presente en una torta de pigmento prensada cuando el pigmento de la invención se añade al procedimiento de esa forma, ciertos auxiliares de procesamiento y otros materiales que se separan fácilmente de la composición en una fase posterior, si así se desea.

30

Cabe señalar que la composición de pigmento con un bajo contenido en sólidos que se describe en el presente documento se refiere al sólido obtenido a partir del procedimiento en el que la combinación del componente de pigmento a) y el componente estabilizante b) forma al menos el 70 % aproximadamente del sólido, preferentemente el 90 % del sólido, con frecuencia al menos el 95 % del sólido, por ejemplo al menos del 98 al 100 % en peso del sólido, en base al peso total de la composición de pigmento, en la que el pigmento sólido se adhiere y está en contacto directo con el estabilizante. Cualquier cantidad de componente c) que pudiera estar presente se incorpora como parte integral de este sólido. Por tanto, se selecciona cualquier otro material inerte que se pueda separar que pudiera estar presente durante el procedimiento de mezcla para preparar la composición de pigmento sólida de forma que se pueda separar por medios ordinarios, tales como lavado, filtración, secado, etc., pero dicha separación no depende necesariamente de etapas de procesamiento posteriores o del uso final de la composición de pigmento.

35

40

Normalmente dichos materiales inertes que se pueden separar se separan de la composición de pigmento y, en muchas realizaciones de la invención, dichos materiales están ausentes durante la mezcla del estabilizante licuado o maleable y el pigmento.

45 "Otros materiales inertes que se pueden separar" se diferencian de los "componentes distintos de a) y b)" del componente c) en que los componentes de c) se convierten en una parte integrada de la composición de pigmento sólida. Los elementos del componente c) son materiales que se encuentran habitualmente en formulaciones de pigmento o poliméricas y se describen con mayor detalle a continuación. En una realización de la invención, hay un 0 % en peso de componente c), es decir, la composición de pigmento comprende únicamente el componente de pigmento a) y el componente estabilizante b); en otras realizaciones hay un 30 % o inferior, preferentemente un 10 % o inferior, por ejemplo un 5 % o inferior, por ejemplo un 2 % o inferior, por ejemplo el 1 % de componente c), en base al peso total de la composición de pigmento.

50

Los términos "licuado" o "licuefacción" se usan en el presente documento para indicar que aunque al menos un componente del componente estabilizante b) está en estado fundido, es posible usar una mezcla de estabilizantes en la que un estabilizante funde y disuelve cualquier componente estabilizante no fundido remanente. En un caso especial, el estabilizante se mezcla en condiciones de mezcla rigurosas del procedimiento de extrusión produciendo el resultado final de forzar al estabilizante a que se adhiera directamente al pigmento y se considera equivalente a la licuefacción.

55

El término "maleable" se usa en el presente documento para indicar que al menos un componente del componente estabilizante b) está en un estado deformable o reblandecido, no completamente fundido en las condiciones de mezcla de la presente invención, es decir, el estabilizante es suficientemente flexible para poderse conformar y ponerse en contacto directo y adherirse al pigmento.

5 Los componentes a), b) y c) y los materiales inertes opcionales que se pueden separar se mezclan en condiciones en las que el componente estabilizante b) está en estado licuado o maleable. Esto permite que el estabilizante esté completa o parcialmente rodeado por el pigmento y en contacto directo con él. Cualquier componente c) secundario que pudiera estar presente también es incorporado por el estabilizante licuado o maleable y se convierte en parte de la composición sólida tras su enfriamiento. La composición de pigmento de la invención así formada a continuación se puede procesar adicionalmente en cualquier tipo de forma sólida, por ejemplo, partículas de un tamaño adecuado.

10 Aunque es sabido que los pigmentos se pueden mezclar sueltos con estabilizantes antes de su incorporación a una formulación polimérica, dichas mezclas sueltas de componentes separados no son la composición de pigmento de la invención. En la presente invención, el pigmento, el estabilizante y cualquier componente c) son todos una parte integral de un único sólido que comprende un pigmento recubierto en parte o preferentemente en su totalidad por el estabilizante y opcionalmente el componente c) y formado en las condiciones descritas en el presente documento. Las presentes composiciones de pigmento tienen muchas ventajas de las mezclas simples como se ha descrito, en particular, las presentes composiciones son materiales con un bajo contenido en polvo y son capaces de proporcionar un mejor color que el que se obtiene cuando simplemente se mezclan componentes individuales y se añaden al polímero.

15 En una realización, el procedimiento comprende la mezcla en un extrusor de los componentes a), b), y c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar. Esta mezcla se produce extruyendo una mezcla que contiene predominantemente los componentes a) y b), es decir al menos el 70 % en peso, a temperaturas desde temperatura ambiente (20-23 °C) hasta 200 °C aproximadamente. Por ejemplo, se extruyen en un extrusor de tomillo simple de tambor corto que trabaja a temperaturas de 50 °C aproximadamente hasta 200 °C aproximadamente, por ejemplo, a temperaturas de 120 °C aproximadamente a 180 °C aproximadamente o de 150 °C a 180 °C aproximadamente. En dicho procedimiento, el componente estabilizante por lo general se funde, no obstante, en ciertas circunstancias se pueden obtener buenos resultados al generar la composición de pigmento con un bajo contenido en polvo en la que el pigmento se adhiere directamente al estabilizante en condiciones en las que el estabilizante se ablanda y envuelve el pigmento sin fundirse completamente. Dicho ablandamiento del estabilizante en estas condiciones constituye el caso de licuefacción especial al que se hace referencia anteriormente.

20 En otra realización, el procedimiento comprende la mezcla de los componentes a), b), c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar en un mezclador de Henschel en condiciones tales que los estabilizantes del componente b) están en estado licuado o maleable, sin la aplicación de calor más allá del calor generado por la mezcla para crear un flujo de pigmento y estabilizante y componentes opcionales c). En estas condiciones de flujo de alta cizalladura habituales, la energía o calor conferido al sistema mediante la mezcla normalmente es suficiente para generar la licuefacción o un estado maleable del componente estabilizante.

25 En otra realización, el procedimiento comprende la mezcla de los componentes a), b), c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar en un mezclador de Henschel en condiciones tales que los estabilizantes del componente b) están en estado licuado o maleable, en el que se aplica calentamiento adicional de hasta 40 °C para crear un flujo de pigmento y estabilizante y componentes opcionales c). Preferentemente, el intervalo de temperaturas es desde temperatura ambiente hasta 40 °C, más preferentemente de 25 a 30 °C. Por lo general, estas condiciones son condiciones de flujo de alta cizalladura con poco calentamiento externo.

30 En otra realización, el procedimiento comprende la mezcla de los componentes a), b), c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar en un mezclador de palas en Z en condiciones tales que los estabilizantes del componente b) están en estado licuado o maleable, en el que se aplica calentamiento adicional de hasta 200 °C. La mezcla se produce en las condiciones habituales de baja cizalladura, por ejemplo, usando un mezclador con palas en Z con camisa, en el que se aplica calentamiento adicional desde 40 °C aproximadamente hasta 200 °C aproximadamente, por ejemplo hasta 150 °C, por ejemplo hasta 120 °C aproximadamente, para licuar o hacer que el componente estabilizante se vuelva maleable.

35 Después de que los componentes a), b), y cualquier componente c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar se mezclan para formar la composición de pigmento, la composición se deja enfriar, o se enfría activamente, por ejemplo, mediante un baño externo de agua o de hielo, circulación externa de agua o algún otro medio. El enfriamiento de la composición significa la aplicación de una temperatura entre 0 °C y 5 °C aproximadamente por debajo del punto de fusión o ablandamiento de al menos uno de los componentes b), preferentemente de 10 a 20 °C.

40 Los materiales inertes opcionales que se pueden separar, si están presentes, se pueden separar en esta fase o en una fase posterior mediante medios convencionales.

En una realización particular, la composición de pigmento formada mediante cualquiera de los procedimientos de mezcla anteriores a continuación se somete a mezcla a alta cizalladura, por ejemplo, en un mezclador de Hansen, u otro tipo de agitación, por ejemplo con refrigeración externa, para preparar partículas del tamaño de partícula deseado, por lo general entre 0,01 y 100 micrómetros (μm).

5 Así, el procedimiento de la invención proporciona una composición de pigmento sólida con un bajo contenido en polvo, también denominada simplemente en el presente documento como "composición de pigmento", "formulación de pigmento" o "preparación de pigmento", que comprende

- a) uno o más pigmentos orgánicos y/o inorgánicos,
- 10 b) uno o más estabilizantes poliméricos seleccionados entre antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, absorbentes ultravioletas y mezclas de dichos estabilizantes poliméricos, en el que el estabilizante seleccionado o la mezcla de estabilizantes tiene un punto de fusión de 200 °C o inferior, en el que la cantidad de a) y b) está entre el 70 y el 100 % en peso y la relación ponderal de a) a b) está entre 19:1 aproximadamente y 1:19 aproximadamente, y
- 15 c) del 0 al 30 % en peso de uno o más componentes distintos de a) y b), preferentemente del 0 al 10 % en peso, en base al peso total de la composición de pigmento, en el que el pigmento se adhiere y está en contacto directo con el estabilizante, obtenido mediante un procedimiento descrito en el presente documento más arriba.

En muchos casos, la composición de pigmento contiene al menos el 80 %, 90 %, 95 %, 98 %, 99 % o es incluso el 100 % en peso de una mezcla de pigmento y estabilizante en base al peso total de la composición de pigmento.

20 En la composición de pigmento pueden estar presentes otros componentes c), pero la cantidad total de componentes que no son pigmentos o el estabilizante de la invención están presentes en una cantidad del 30 % en peso o inferior, en base al peso total de la composición del pigmento.

En muchos casos, la composición de pigmento contiene menos del 20 % aproximadamente, por lo general menos del 10 % aproximadamente, por ejemplo menos del 5 %, 2 % o 1 % aproximadamente, o puede ser incluso el 0 % en peso de estos otros componentes, en base al peso total de la composición de pigmento.

25 Los componentes de c) cuando están presentes, son componentes que se encuentran habitualmente en formulaciones de pigmento o poliméricas que incluyen otros estabilizantes, auxiliares de procesamiento, otros colorantes tales como tintas, agentes blanqueantes fluorescentes, agentes de relleno, tensioactivos, resinas poliméricas, plastificantes y otros componentes usados a nivel comercial o mencionados en la bibliografía. En una realización no hay presentes resinas poliméricas, en otra realización no hay presentes ceras. En una realización particular de la invención, las presentes composiciones de pigmentos no contienen cera portadora o resina polimérica.

35 En otra realización particular, la composición de pigmento está completamente o casi completamente constituida por una mezcla del pigmento y componentes estabilizantes, composición que se obtiene mediante la mezcla exclusiva de estos componentes o de estos componentes más una pequeña cantidad, inferior al 10 %, por ejemplo inferior al 5 %, por ejemplo del 0 % al 2 % en peso de cualquier componente c). Aunque puede haber presente una pequeña cantidad de una cera, una ventaja de la presente invención es que en muchos casos ya no es necesaria esta cera y se puede obviar.

40 La relación ponderal de pigmento a estabilizante variará dependiendo del pigmento y del estabilizante específicos usados y de las propiedades deseadas de la composición de pigmento. Por ejemplo, la relación de pigmento a estabilizante puede ser de 19:1, 10:1, 9:1, 7:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, la inversa de estas relaciones, por ejemplo, 1:2, 1:3, ..., 1:19, o cualquier relación entre medias, incluyendo números fraccionarios en lugar de números enteros, tales como 2,5:1 y 7,5:1, etc.

45 Se puede usar más de un pigmento o estabilizante. El pigmento o pigmentos del componente a) pueden ser uno o más pigmentos orgánicos, uno o más pigmentos inorgánicos o una mezcla de pigmentos orgánicos e inorgánicos. Preferentemente, el componente de pigmento a) contiene al menos un pigmento orgánico.

"Uno o más" componentes como se usa en el presente documento significa 1, 2, 3, 4, 5 y hasta 10 componentes, preferentemente 1, 2 o 3 componentes. Las sustancias individuales pueden ser mezclas.

50 El pigmento usado en el procedimiento puede estar en cualquier forma, por ejemplo, pigmento en bruto, pigmento procesado, pasta del filtro, etc., y puede tener cualquier tamaño de partícula, por ejemplo, tan solo de 10 nm a 100 μm aproximadamente o superior, por ejemplo, de 10 nm aproximadamente a 100 μm aproximadamente, o de 0,01 μm aproximadamente a 50 μm aproximadamente, o de 0,1 μm aproximadamente a 50 μm aproximadamente, o de 0,1 μm aproximadamente a 20 μm aproximadamente, o de 0,01 μm aproximadamente a 5 μm aproximadamente, o de 1 μm aproximadamente a 100 μm aproximadamente.

55 Los pigmentos adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son, por ejemplo, los descritos como "pigmentos" en el Colour Index, 3rd Edition (3rd Revision 1987 que incluyen las Adiciones y enmiendas al N° 85).

5 Los ejemplos de pigmentos orgánicos adecuados incluyen pigmentos azoicos, tales como monoazoico, disazoico, naftol, y pigmentos de complejos metálicos, y también pigmentos policíclicos, tales como pigmentos de isoindolinona y de isoindolina, tioíndigo, tiaziníndigo, quinoftalona, antraquinona, dioxazina, ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolopirrol, pigmentos de bencimidazolona y azometina, o mezclas o cristales mixtos de dichos pigmentos. Por ejemplo, el pigmento se puede seleccionar entre pigmentos azoicos, naftol, isoindolinona e isoindolina, tioíndigo, antraquinona, ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolopirrol y pigmentos de bencimidazolona.

10 Los ejemplos de descripciones de pigmentos inorgánicos u orgánicos de uso común se pueden encontrar en K. Leissler y G. Rösch, Kunststoffe 1996, 86, 965, y también en Ullmann's Enzyklopaedie der technischen Chemie, 4ª edición, Headings: Pigments: Introduction; vol. 18, pp. 547 y siguientes, Organische Pigmente, vol. 18, pp. 661 y siguientes; Thieme Verlag Stuttgart, 1977.

15 Los pigmentos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, pigmentos de óxidos tales como óxidos de hierro, dióxidos de titanio, óxidos de cromo, óxidos de cinc, óxidos de hierro y manganeso, dióxidos de titanio, níquel y cromo, pigmentos de rutilo de fase mixta. Pigmentos inorgánicos adicionales son los sulfuros de cinc, azul de ultramar, sulfuros de las tierras raras, y vanadato de bismuto.

Los agentes de relleno inorgánicos adecuados que asimismo se consideran pigmentos en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, compuestos inorgánicos con un bajo poder colorante, tales como óxidos naturales de hierro, sulfuro de cinc, óxido de aluminio, espato pesado, tierra silíceas, silicatos (mica, arcilla, talco), carbonato de calcio y sulfato de calcio.

20 Además, dependiendo del ámbito de aplicación, los pigmentos inorgánicos también pueden haber sido sometidos a post-tratamiento orgánico o inorgánico.

25 Naturalmente, los pigmentos pueden ser materiales complicados y con frecuencia comprenden más de un solo compuesto y a menudo contienen más de un solo componente cromóforo. Por ejemplo, los pigmentos comerciales con frecuencia se trituran o se muelen con agentes auxiliares tales como tensioactivos, resinas y otros materiales. Como consecuencia, ciertos pigmentos comerciales contienen materiales no cromóforos tales como resinas, etc. Dichos pigmentos se pueden usar en el presente procedimiento.

30 También se pueden usar como pigmento preparaciones de pigmentos listas para su uso, es decir, preparaciones que contienen además del pigmento, del 20 al 90 %, por ejemplo del 40 al 60 % de un vehículo, siempre que la composición de pigmento con un bajo contenido en polvo producida comprenda en última instancia al menos el 70 %, y más habitualmente al menos el 90 % en peso de pigmento y estabilizante, en base al peso total de la composición de pigmento, como se ha descrito anteriormente.

Una realización de la invención se refiere a composiciones de pigmentos con un bajo contenido en polvo con tendencia a la compactación, preparadas y usadas de acuerdo con la presente invención.

35 Es sabido que muchos pigmentos tienen tendencia a la compactación, por ejemplo, Pigment Orange 64, Pigment Yellow 95, Pigment Orange 71, Pigment Red 220 y Pigment Red 272. Como consecuencia son difíciles de dispersar con el fin de producir su valor de color completo. Para mitigar esto, con frecuencia se usan, como vehículos, ceras con un bajo punto de fusión, fPVC (PVC flexible) y ftalatos antes de la incorporación al material termoplástico final. No obstante, la incorporación de estos vehículos de menor peso molecular puede comprometer el rendimiento en aplicaciones particulares sin ofrecer ningún beneficio a la estabilización del artículo plástico durante la fabricación o el uso de campo. Las aplicaciones para dichos pigmentos incluyen tuberías de gases o agua a presión.

40 La presente invención proporciona composiciones con un bajo contenido en polvo de dichos pigmentos de compactación que no sólo se manejan fácilmente sino que también demuestran una evolución mejorada del color cuando se incorporan a una resina termoplástica. Al usar las composiciones de pigmento de la presente invención también se evitan altas cantidades de vehículos tradicionales y que potencialmente inhiben el rendimiento e introducen en su lugar compuestos que también actúan para estabilizar el polímero.

45 Los estabilizantes del componente b) en la presente composición de pigmentos son compuestos útiles en la estabilización de polímeros, por ejemplo, antioxidantes primarios tales como fenoles impedidos, hidroxilaminas y nitronas, etc., antioxidantes secundarios tales como fosfitos, etc., y estabilizantes frente a la luz tales como absorbentes ultravioleta (UV). Los ejemplos de estabilizantes poliméricos útiles en la invención se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 2007/0050927 A1, páginas 6-11, cuyas partes relativas a los aditivos poliméricos se incorporan en el presente documento por referencia.

50 En muchos casos, el estabilizante de la composición de pigmento con un bajo contenido en polvo será un componente de una formulación polimérica a la que se puede incorporar la presente composición de pigmento. No obstante, la formación previa de la composición estabilizante y de pigmento de la presente invención ofrece ventajas más allá de las obtenidas al combinar simplemente estos componentes durante el procesamiento del polímero. Por ejemplo, una mejor manipulación del pigmento, mejor color y la eliminación de vehículos de pigmento tradicionales son todas características ofrecidas por las realizaciones de la invención.

Los estabilizantes de la presente composición de pigmento tienen un punto de fusión inferior a 200 °C, o si se usa una mezcla de más de un estabilizante, al menos uno de los estabilizantes de la mezcla tiene un punto de fusión inferior a 200 °C; o el estabilizante es una mezcla de más de un estabilizante que forma un eutéctico con un punto de fusión inferior a 200 °C. Por lo general, el punto de fusión es inferior a 170 °C, con frecuencia los estabilizantes seleccionados de la presente composición de pigmento tienen un punto de fusión de 150 °C aproximadamente o inferior.

Los estabilizantes de la presente composición de pigmento también tienen una volatilidad suficientemente baja para no volatilizarse en exceso durante el procesamiento del polímero. Por ejemplo, los estabilizantes tienen un peso molecular superior a 200 g/mol, por ejemplo superior a 220, por lo general superior a 300, por ejemplo de 500 o superior. Por ejemplo, los estabilizantes de la presente composición de pigmento tienen un peso molecular de al menos 220 g/mol, por lo general de 340 o superior, con frecuencia de 500 o superior.

Los estabilizantes pueden ser antioxidantes primarios, por ejemplo antioxidantes fenólicos impedidos, antioxidantes de hidroxilamina, benzofuranonas o indolinonas; antioxidantes secundarios tales como fosfitos, fosfonitos o tiosinergistas; mezclas de antioxidantes primarios y secundarios; absorbentes UV; nitronas u óxidos de amina como se describe, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 2007/0050927 A1, y sus combinaciones siempre que los estabilizantes seleccionados tengan el punto de fusión y el peso molecular necesarios.

En una realización de la invención, los estabilizantes de la composición de pigmento con un bajo contenido en polvo son fenoles útiles como antioxidantes en sistemas poliméricos, por ejemplo, los fenoles impedidos, es decir, fenoles sustituidos adyacentes al grupo hidroxil fenólico que tienen una volatilidad suficientemente baja para ser útiles en el procesamiento del polímero. En otra realización, el estabilizante es una mezcla de un fenol impedido y fosfito. También se contemplan otras combinaciones que comprenden fenoles impedidos y/o fosfitos.

Entre los fenoles de la presente invención se excluyen compuestos tales como los del documento EP-A-0 258 651 que con frecuencia se usan como vehículos de carga.

Por ejemplo, los fenoles de la presente invención tienen un peso molecular superior a 200 g/mol como se ha detallado anteriormente para cualquier estabilizante del componente b) y están sustituidos adyacentes al grupo hidroxil fenólico con un grupo alquilo de 1-12 carbonos, tal como metilo, etilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, t-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, t-octilo (1,1,3,3-tetrametilbutilo), etc., por ejemplo, metilo, t-butilo, neopentilo, t-octilo, por ejemplo, t-butilo.

Si en la composición de pigmento se desea incluir un fenol impedido con un punto de fusión por encima de 200 °C se debe combinar con otro estabilizante, tal como con cualquier otro estabilizante que se funda por encima de 200 °C, de manera que la mezcla de los estabilizantes se funda por debajo de 200 °C o al menos un estabilizante presente se funda por debajo de 200 °C y licúe el fenol de mayor punto de fusión.

El fenol impedido se puede seleccionar entre las clases siguientes de antioxidantes descritas, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 2007/0050927 A1, páginas 6-11:

1.1. Monofenoles alquilados, 1.2. Alquiltiometilfenoles, 1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, 1.4. Tocoferoles, 1.6. Alquilidibisfenoles, 1.7. Compuestos de bencilo, 1.8. Malonatos hidroxibencilados, 1.9. Compuestos hidroxibencil aromáticos, 1.11. Bencilfosfonatos, 1.12. Acilaminofenoles, 1.13. Ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, 1.14. Ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico, 1.15. Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, 1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético y 1.17. Amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico.

Por ejemplo, un antioxidante de fenol impedido se selecciona entre monofenoles alquilados, alquilidibisfenoles, malonatos hidroxibencilados, compuestos hidroxibencil aromáticos, ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico, y ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético.

Los monofenoles alquilados incluyen, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclohexil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles de cadenas laterales lineales o ramificadas, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1-metilundec-1-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1-metilheptadec-1-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1-metiltridec-1-il)fenol y sus mezclas;

Los alquiltiometilfenoles incluyen, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodecil-tiometil-4-nonilfenol;

Las hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas incluyen, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil estearato, bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)adipato;

Los tocoferoles incluyen, por ejemplo, α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y sus mezclas (vitamina E);

Los alquilidibisfenoles incluyen, por ejemplo, 2,2'-metilbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidibis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidibis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilbis[6-(α,α -dimetil-bencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxi-fenil) butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil] tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxi-fenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano;

Los compuestos de bencilo incluyen, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxi-bencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil) amina, 1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil) 2,4,6-trimetilbenceno, éster de isoocilo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-mercapto-acético, bis-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil) ditiol tereftalato, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)isocianurato, 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, éster de dioctadecilo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-fosfórico y éster monoetilico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-fosfórico, sal de calcio;

Los malonatos hidroxibencilados incluyen, por ejemplo, dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxi-bencil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil) fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)malonato;

Los compuestos hidroxibencil aromáticos incluyen, por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)fenol;

Los bencilfosfonatos incluyen, por ejemplo, dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del éster monoetilico del ácido 3,5-di-terc-4-hidroxi-bencilfosfónico;

Los acilaminofenoles incluyen, por ejemplo, anilida del ácido 4-hidroxiáurico, anilida del ácido 4-hidroxiesteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-s-triazina y octil-N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-carbamato;

Los ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico incluyen, por ejemplo, ésteres con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano;

Los ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico incluyen, por ejemplo, ésteres con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2] octano;

Los ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil)propiónico incluyen, por ejemplo, ésteres con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol;

Los ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilacético incluyen, por ejemplo, ésteres con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol;

Las amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico incluyen, por ejemplo, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)hexametildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)trimetildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil]propionilo)etil]oxamida.

En una realización de la invención, la composición de pigmento comprende como componente estabilizante uno o más fenoles impedidos del peso y punto de fusión molecular adecuados seleccionados entre:

2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles de cadenas laterales lineales o

ramificadas, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1-metilundec-1-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1-metilheptadec-1-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1-metiltridec-1-il)fenol y sus mezclas;

2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol;

5 α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y sus mezclas (vitamina E);

2,2'-metileno-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metileno-bis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metileno-bis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metileno-bis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metileno-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilideno-bis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metileno-bis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metileno-bis[6-(α,α -dimetil-bencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metileno-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metileno-bis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-bis-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol [3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil) butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) dicitlopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil] tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano;

1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol;

20 Los ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico o del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil acético con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, trimetilhexanodiol o trimetilolpropano.

25 En una realización de la invención, la composición de pigmento comprende como componente estabilizante b) uno o más fenoles impedidos del peso molecular y del punto de fusión adecuados seleccionados entre ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, trimetilhexanodiol o trimetilolpropano; por ejemplo, un éster del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con octadecanol o pentaeritritol.

30 En una realización, el componente estabilizante b) comprende un fosfito o una mezcla de fenol impedido y fosfito. En una realización particular, el estabilizante comprende una mezcla de ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con un tris-fenilfosfito.

En una realización de la invención, el componente estabilizante b) comprende un antioxidante de hidroxil amina tal como una dialquil hidroxilamina, dibencil hidroxilamina, etc.

35 En una realización de la invención, el componente estabilizante b) comprende un absorbente UV tal como 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos, acrilatos o malonatos sustituidos y no sustituidos. Por ejemplo, en una realización de la invención, el componente estabilizante comprende uno o más absorbentes UV del peso molecular y punto de fusión apropiados seleccionados entre 4-octiloxi-2-hidroxibenzofenona, 4-metoxi-2-hidroxibenzofenona, 4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-amilfenil)-2H-benzotriazol, 3-(benzotriazol-2-il)-5-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octilo, 3-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-5-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octilo, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3-terc-butil-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-sec-butil-5-terc-butilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-dodecil-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-di(α,α -dimetil-bencil)fenil]-2H-benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3-(α,α -dimetil-bencil)-5-terc-octilfenil]-2H-benzotriazol, 2-{2-hidroxi-3-terc-butil-5-[2-(omega-hidroxi-octa(etileno)carbonil)etil]fenil}-2H-benzotriazol, p-metoxicinnamato de 2-etilhexilo, 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo, 2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo, 4-metoxi-2,2'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dimetoxi-2,2'-dihidroxibenzofenona, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-s-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[(2-hidroxi-4(3-do-/tri-decilo)xi-2-hidroxipropoxi) fenil]-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-do-/tri-decilo)xi-2-hidroxipropoxi]-5- α -cumilfenil]-s-triazina, el producto de reacción de 2,4,6-tris(2,4-dihidroxifenil)-s-triazina con α -haloacetato de octilo, p-metoxibencilidenomalonato de dimetilo, o di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-p-metoxibencilidenomalonato.

55 Por ejemplo, un absorbente de UV se selecciona entre 4-octiloxi-2-hidroxibenzofenona, 4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-amilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-dodecil-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-di(α,α -dimetil-bencil) fenil]-2H-benzotriazol y 2-[2-hidroxi-3-(α,α -dimetil-bencil)-5-terc-octilfenil]-2H-benzotriazol.

Dichos compuestos fenólicos, fosfito y absorbentes UV son elementos comerciales muy conocidos.

Como se ha indicado anteriormente, se pueden usar eficazmente mezclas de diferentes tipos de estabilizantes y/o mezclas de diferentes miembros de una clase de estabilizantes, por ejemplo, una amina impedida y un absorbente UV, un fenol impedido y un fosfito, una hidroxilamina con una amina impedida y un absorbente UV, etc.

5 Muchas mezclas de estabilizantes poliméricos disponibles en el mercado también incluyen otros agentes tales como estearato de calcio, etc.; muchas de dichas mezclas también tienen su aplicación en la presente invención.

El procedimiento de mezcla en el que el estabilizante licuado o maleable se mezcla con el pigmento puede tener lugar en cualquier dispositivo o recipiente adecuado, por ejemplo, un extrusor tal como un extrusor de tambor corto, un mezclador tal como un mezclador de Henschel, un mezclador de palas en Z, etc., o cualquier otro dispositivo habitual en la técnica.

10 Por ejemplo, uno o más pigmentos orgánicos y uno o más estabilizantes en una de las relaciones anteriores se funden en un mezclador a alta velocidad, por ejemplo un mezclador de Henschel a una velocidad de, por ejemplo, 1000 aproximadamente a 4000 rpm aproximadamente, o de 1500 aproximadamente a 3500 rpm aproximadamente, o de 2000 aproximadamente a 3500 rpm aproximadamente durante 1 aproximadamente a 30 minutos aproximadamente, por ejemplo de 5 aproximadamente a 20 minutos aproximadamente, por ejemplo de 7
15 aproximadamente a 15 minutos aproximadamente sin calentamiento externo para generar grumos. A continuación se hace circular agua para refrigerar la unidad y los grumos se deshacen en gránulos pequeños por pulsación del agitador. Se puede usar un mezclador Podex de Henschel (modelo 2JSS).

20 Por ejemplo, uno o más pigmentos orgánicos, uno o más pigmentos inorgánicos y uno o más antioxidantes fenólicos impedidos se funden como anteriormente, por ejemplo, la fusión tiene lugar en presencia de menos del 10 % en peso de otros aditivos, es decir, los componentes c) y otros materiales inertes que se pueden separar.

Por ejemplo, se mezcla un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico, un fenol impedido, un fosfito y una amina impedida en un mezclador de palas en Z calentado a 150 °C en presencia del 1 % en peso aproximadamente de un estearato metálico y el 2 % en peso aproximadamente de carbonato de calcio.

25 Por ejemplo, se mezcla un pigmento orgánico, un fenol impedido, un fosfito y una pequeña cantidad de estearato de calcio en un extrusor de tomillo simple de tambor corto que trabaja de 150 °C a 180 °C.

30 Como se ha indicado anteriormente, la composición de pigmento una vez preparada se puede procesar adicionalmente en diversas formas sólidas. Por ejemplo, las composiciones de pigmento con un bajo contenido en polvo de la invención se preparan en casi cualquier tamaño de partícula, por ejemplo tan solo de 0,01 µm a 100 µm aproximadamente o superior, por ejemplo, de 1 µm aproximadamente a 100 µm aproximadamente, o de 0,01 µm aproximadamente a 50 µm aproximadamente, o de 0,1 µm aproximadamente a 50 µm aproximadamente, o de 0,1 µm aproximadamente a 20 µm aproximadamente, o de 0,01 µm aproximadamente a 5 µm aproximadamente, o de 0,5 µm aproximadamente a 5 µm aproximadamente.

35 La composición de pigmento con un bajo contenido en polvo de la invención se manipula y se dispersa fácilmente en sistemas poliméricos con una intensidad de color excelente. También se proporcionan composiciones poliméricas pigmentadas preparadas mediante la incorporación de la composición de pigmento con un bajo contenido en polvo a sistemas poliméricos y procedimientos para su incorporación.

40 Dichos sistemas poliméricos incluyen los que se encuentran en plásticos y recubrimientos, sistemas poliméricos que pueden incluir otros aditivos. Ejemplos de polímeros y aditivos naturales y sintéticos útiles empleados con frecuencia se describen en el documento de Estados Unidos 2007/0050927 A1, páginas 4-11, con las partes de la divulgación que se refieren a polímeros y aditivos que se incorporan en el presente documento por referencia.

Los materiales poliméricos, o sustratos poliméricos, incluyen polímeros termoplásticos, termoendurecidos, elastoméricos, reticulados inherentemente o polímeros reticulados.

45 La presente invención también se refiere a una composición de polímero pigmentado que comprende un polímero termoplástico, termoendurecido, elastomérico, reticulado inherentemente o un polímero reticulado y una composición de pigmento descrita anteriormente.

El polímero termoplástico, reticulado o reticulado inherentemente es, por ejemplo, una poliolefina, poliamida, poliuretano, poliacrilato, poliacrilamida, polivinilalcohol, policarbonato, poliestireno, poliéster, poliacetal o polímero de vinilo halogenado tal como PVC.

50 Los polímeros pueden estar, por ejemplo, en forma de películas, artículos moldeados por inyección, gránulos, piezas extruidas, fibras, láminas, recubrimientos, fieltros o textiles entretejidos.

Por ejemplo, las composiciones de pigmento con un bajo contenido en polvo se incorporan a una película termoplástica, artículo moldeado por inyección, gránulo, pieza extruida, fibra o lámina.

La coloración de los sistemas poliméricos usando las composiciones de pigmento con un bajo contenido en polvo de acuerdo con la invención se lleva a cabo según procedimientos conocidos *per se*, por ejemplo, usando trenes de

laminación, aparatos de mezcla, aparatos de trituración, vertido, calandrado, moldeo por compresión, extrusión, recubrimiento, hilado, procesamiento fundido en Brabender, formación de película, moldeo por inyección, moldeo por soplado, etc.

5 Las composiciones de pigmento con un bajo contenido en polvo de acuerdo con la invención se añaden a los polímeros en concentraciones similares a las que se usan con otras preparaciones de pigmentos, no obstante, en muchos casos, debido a la excelente intensidad de color de las composiciones de pigmento de la invención puede ser necesario menos del pigmento real. Esto ofrece ventajas económicas cuando se usan, por ejemplo, ciertos pigmentos de alto rendimiento más costosos.

10 Cuando se añade a los polímeros, las composiciones de pigmento con un bajo contenido en polvo preparadas de acuerdo con la invención proporcionan una mejor intensidad de color que cuando el pigmento y el estabilizante se añaden al polímero sin fundir para formar la presente composición de pigmento.

15 La presente invención permite preparar, en forma de partículas o de cualquier otra forma sólida, composiciones de pigmento que se manipulan y se dispersan fácilmente sin necesidad de preparar una dispersión de pigmento u otra formulación de pigmento y en muchos casos elimina la necesidad de ceras y otros vehículos tradicionales. Dichos vehículos, que en la mayoría de los casos no ofrecen valor añadido a la formulación polimérica final, se sustituyen por estabilizantes poliméricos. De forma sorprendente, en muchos casos, la composición de pigmento de la presente invención proporciona una mayor intensidad de color cuando se incorpora a formulaciones poliméricas que formulaciones poliméricas que contienen tanto el pigmento como el estabilizante seleccionado de la composición fundida, pero en la que la composición de pigmento y estabilizante de la presente invención no se había preparado antes del procesamiento del polímero.

Ejemplos

Como en toda la solicitud, los porcentajes y las relaciones son en peso.

Preparación de las composiciones de pigmento:

Ejemplo 1

25 800 gramos del pigmento CROMOPHTAL® Orange GP y 800 gramos del fenol impedido IRGANOX® 1010 se fundieron en un mezclador de Henschel a 3050 rpm durante 10 minutos para formar grumos. A continuación se hizo circular agua para refrigerar la unidad y los grumos se deshicieron en gránulos pequeños mediante pulsación del agitador. Los gránulos muestran una menor formación de polvo cuando se vierten sobre una superficie con respecto al tóner de partida.

30 Ejemplo 2

800 gramos del pigmento CROMOPHTAL® Orange GP y 800 gramos del fenol impedido IRGANOX® 1076 se fundieron en un mezclador de Henschel a 2000 rpm durante 11 minutos para formar grumos. A continuación se hizo circular agua para refrigerar la unidad y los grumos se deshicieron en gránulos pequeños mediante pulsación del agitador. Los gránulos muestran una menor formación de polvo cuando se vierten sobre una superficie con respecto al tóner de partida.

Ejemplo 3

360 gramos del fenol impedido IRGANOX® 1076 y 80 gramos del estabilizante de hidroxilamina IRGASTAB® FS-042 se fundieron a 95 °C en un mezclador de palas en Z. Se añadieron 440 gramos del pigmento CROMOPHTAL® Yellow HRP A a la mezcla. A continuación la mixtura se mezcló para humectar el pigmento. La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se deshizo en gránulos. La evolución de color alcanzó el 100 % de intensidad de color del patrón internacional.

Ejemplo 4

45 182 gramos del estabilizante de amina impedida CHIMASSORB® 2020, 182 gramos del absorbente UV de benzotriazol TINUVIN® 328 y 173 gramos del fenol impedido IRGANOX® 1010 se fundieron en un mezclador de palas en Z. Se añadieron 273 gramos del fosfito IRGAFOS® 168 y la mezcla se calentó hasta disolución a 150 °C. A continuación se añadieron, se mezclaron y se humectaron 80 g de los pigmentos CROMOPHTAL® Yellow 8GNP, CROMOPHTAL® Yellow 3RLP, el agente de relleno inorgánico carbonato de estroncio y 109 g de pigmento inorgánico óxido de titanio. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se deshizo en gránulos.

Preparación y selección de composiciones de polímero pigmentado:

50 Ejemplo 5

6 gramos de CROMOPHTAL® Orange GP se incorporaron a 114 gramos de PVC rígido en un tren de laminación de 2 rodillos a 170 °C con un diferencial entre las velocidades del rodillo frontal y del rodillo posterior del 30 % durante 7

minutos para dispersar el pigmento. La lámina se extrajo, se cortó y granuló antes de su uso.

Ejemplo 6

30 gramos de TiO₂ blanco se incorporaron a 90 gramos de PVC rígido en un tren de laminación de 2 rodillos a 170 °C con un diferencial entre las velocidades del rodillo frontal y del rodillo posterior del 30 % durante 7 minutos para dispersar el pigmento. La lámina se extrajo, se cortó y granuló antes de su uso.

Ejemplo 7

2,16 gramos del material del Ejemplo 5 y 6,53 gramos del material del Ejemplo 6 se incorporaron a 111,31 g de CPVC (PVC clorado) de calidad para extrusión en un tren de laminación de 2 rodillos a 180 °C durante 6 minutos. El lote resultante se comprime en una lámina de 1,2 mm en una máquina de moldeo por compresión a 20 toneladas y 196 °C durante 1,5 minutos.

Ejemplo 8

0,21 gramos del material del Ejemplo 1 y 6,53 gramos del material del Ejemplo 6 se incorporaron a la resina de CPVC de calidad para extrusión en un tren de laminación de 2 rodillos a 180 °C durante 6 minutos. El lote resultante se comprime en una lámina de 1,2 mm en una máquina de moldeo por compresión a 20 toneladas y 196 °C durante 1,5 minutos.

Ejemplo 9

0,19 gramos del material del Ejemplo 2 y 6,53 gramos del material del Ejemplo 6 se incorporaron a la resina de CPVC de calidad para extrusión en un tren de laminación de 2 rodillos a 180 °C durante 6 minutos. El lote resultante se comprime en una lámina de 1,2 mm en una máquina de moldeo por compresión a 20 toneladas y 196 °C durante 1,5 minutos.

Ejemplo 10

0,108 gramos de fenol impedido Irganox 1076 se mezclaron físicamente -no fundidos- con 0,108 g del pigmento CROMOPHTAL® Orange GP antes de combinar con 6,50 g de material del Ejemplo 6 y se incorporaron a la resina de CPVC de calidad para extrusión en un tren de laminación de 2 rodillos a 180 °C durante 6 minutos. El lote resultante se comprime en una lámina de 1,2 mm en una máquina de moldeo por compresión a 20 toneladas y 196 °C durante 1,5 minutos.

El color CIE de los Ejemplos 7-10 se evaluó a 10° (1964) del observador usando un espectrofotómetro X-Rite® SP-68 con el software Colibri™ QC y se muestra a continuación en la Tabla. Los Ejemplos 8 y 9 que contienen la composición de pigmento con un bajo contenido en polvo preparada de acuerdo con la invención muestran una intensidad de tinción mejorada por DIN (EN 14469-3) cuando se compara con los Ejemplos 7 y 10 preparados sin las composiciones de pigmento de la invención. Str. representa la intensidad de color

GP/TiO ₂	Str.	L*	a*	b*	C*	h*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔH*	ΔE*
en CPVC:												
Ej 7	100	72,66	33,08	32,4	46,3	44,18	0	0	0	0	0	0
Ej 8	131	71,25	34,3	36,35	49,98	46,42	-1,41	1,22	3,95	3,68	1,9	4,37
Ej 9	124	71,56	33,06	35,63	48,6	46,9	-1,1	-0,02	3,23	2,3	2,27	3,41
Ej 10	96	70,68	28,51	28,42	40,26	44,68	-1,99	-4,57	-3,97	-6,04	0,39	2,79

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición de pigmento sólida con un bajo contenido en polvo, dicha composición de pigmento que comprende
- 5 a) uno o más pigmentos orgánicos y/o inorgánicos,
b) uno o más estabilizantes poliméricos seleccionados entre antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, absorbentes ultravioletas y mezclas de dichos estabilizantes poliméricos, en el que el estabilizante seleccionado o la mezcla de estabilizantes tiene un punto de fusión de 200 °C o inferior, en el que la cantidad de a) y b) es del 70 al 100 % en peso y la relación ponderal de a) a b) es de 19:1 a 1:19, y
- 10 c) del 0 al 30 % en peso de uno o más componentes distintos de a) y b), en base al peso total de la composición de pigmento, en el que el pigmento se adhiere y está en contacto directo con el estabilizante, procedimiento que comprende la combinación de uno o más pigmentos orgánicos y/o inorgánicos a) con uno o más estabilizantes poliméricos o mezcla de estabilizantes b) en una relación de a) a b) de 19:1 a 1:19 y opcionalmente hasta el 30 % en peso de uno o más componentes c) para formar una mezcla que se somete a mezcla en condiciones en las que el componente estabilizante b) está en estado licuado o maleable, opcionalmente en presencia de otros materiales inertes que se pueden separar, seguido del enfriamiento de la composición para formar un sólido.
- 15
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente c) está presente en una cantidad de entre el 0 y el 10 % en peso.
- 20
3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el estabilizante seleccionado o la mezcla de estabilizantes tiene un punto de fusión de 170 °C o inferior.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la mezcla de los componentes a), b) y c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar en un mezclador de Henschel en condiciones tales que los estabilizantes del componente b) están en estado licuado o maleable, sin la aplicación de calor más allá del calor generado por la mezcla.
- 25
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la mezcla de los componentes a), b) y c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar en un mezclador de Henschel en condiciones tales que los estabilizantes del componente b) están en estado licuado o maleable, en el que se aplica un calentamiento adicional hasta 40 °C.
- 30
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la mezcla de los componentes a), b) y c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar en un mezclador de palas en Z en condiciones tales que los estabilizantes del componente b) están en estado licuado o maleable, en el que se aplica un calentamiento adicional hasta 200 °C.
- 35
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la mezcla en un extrusor de los componentes a), b) y c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se lleva a cabo en ausencia de una cera portadora.
- 40
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el componente estabilizante b) contiene al menos un fenol impedido, preferentemente al menos un éster del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, o un antioxidante hidroxilamina o al menos un compuesto seleccionado entre absorbentes UV.
10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los componentes a), b) y c) y materiales inertes opcionales que se pueden separar se mezclan en condiciones en las que el componente estabilizante está en estado licuado o maleable, seguido del enfriamiento para formar una composición de pigmento sólida, la composición de pigmento sólida que a continuación se somete a mezcla a alta cizalladura, u otro tipo de agitación, con refrigeración externa para preparar partículas de tamaño de partícula deseado de 0,01 a 100 μm .
- 45
11. Una composición de pigmento sólida con un bajo contenido en polvo, que comprende
- 50 a) uno o más pigmentos orgánicos y/o inorgánicos,
b) uno o más estabilizantes poliméricos seleccionados entre antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, absorbentes ultravioletas y mezclas de dichos estabilizantes poliméricos, en el que el estabilizante seleccionado o la mezcla de estabilizantes tiene un punto de fusión de 200 °C o inferior, en el que la cantidad de a) y b) está entre el 70 y el 100 % en peso y la relación ponderal de a) a b) está entre 19:1 y 1:19, y
- 55 c) del 0 al 30 % en peso de uno o más componentes distintos de a) y b), preferentemente del 0 al 10 % en

peso, en base al peso total de la composición de pigmento, en el que el pigmento se adhiere y está en contacto directo con el estabilizante, obtenido mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

5 12. Una composición de pigmento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el estabilizante seleccionado o la mezcla de estabilizantes b) tiene un punto de fusión de 170 °C o inferior.

13. Una composición de pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12 que está libre de una cera portadora.

10 14. Una composición de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la que el componente estabilizante b) contiene al menos un fenol impedido, preferentemente al menos un éster del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, o un antioxidante hidroxilamina o al menos un compuesto seleccionado entre absorbentes UV.

15. Una composición de polímero pigmentado que comprende un polímero termoplástico, termoendurecido, elastomérico, reticulado inherentemente o un polímero reticulado y una composición de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.