

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 799**

51 Int. Cl.:

C09D 133/08 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2014 PCT/EP2014/050251**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014 WO14108450**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2014 E 14700173 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2943542**

54 Título: **Resina en pasta**

30 Prioridad:

09.01.2013 EP 13150599

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

28.11.2018

73 Titular/es:

ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)

Bundesstraße 175

8402 Werndorf , AT

72 Inventor/es:

TEMEL, ARMIN y
SCHÖNBACHER, THOMAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 691 799 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

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una resina en pasta que puede utilizarse para preparar composiciones de pasta de pigmento para tinter pinturas coloreadas.

Antecedentes de la invención

10 En la industria de la pintura, el control y la logística de las existencias se racionalizan utilizando sistemas de mezcla de colores. En tales sistemas, un color de pintura seleccionado para un cliente se produce seleccionando una pintura base a partir de una variedad de pinturas base disponibles y añadiendo a la pintura base seleccionada una o más pastas de pigmento que son mezclas íntimas de uno o más pigmentos con resinas en pasta, teniendo las últimas buenas propiedades de dispersión. Tales sistemas se han utilizado ampliamente en el campo de revestimientos decorativos, como se describe, p. ej., en el documento EP 0 311 209 A1.

15 Ejemplos de pastas de pigmento para sistemas de tizado de pinturas se describen, entre otras cosas, en el documento EP 2 297 246 B1. 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 negro de canal o negro de lámpara, a óxidos inorgánicos (tales como óxidos de hierro), pigmentos basados en cobre, cobalto, cromo y plomo, y pigmentos orgánicos (tales como pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina y pigmentos policíclicos aromáticos tales como pigmentos derivados de perileno, antraquinona y quinacridona). Para cada pigmento, se necesita utilizar
20 una resina compatible con el mismo para la preparación de una pasta de pigmento. Esta resina necesita, a su vez, ser compatible con el sistema ligante de las pinturas base y con las resinas utilizadas en otras pastas de pigmento también, dado que, para muchos colores, se requiere la adición de más de una pasta de pigmento. La resina debería también ser capaz de dispersar una cantidad suficiente del pigmento. Un requisito adicional es que los sistemas de tizado deberían ser compatibles tanto con las pinturas a base de disolvente como con las pinturas a base de agua, y también, con el intervalo usual de resinas ligantes. Las propiedades favorables de las pinturas tampoco deberían alterarse por
25 la adición de la pasta de pigmento, particularmente con respecto al aspecto de las superficies pintadas.

Compendio de la invención

30 El objeto de la invención es por lo tanto 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, ya sean a base de disolvente o a base de agua. La resina en pasta debe tener suficiente poder dispersante y humectante para dispersar diversos pigmentos basados en diferentes materias primas tales como las mencionadas anteriormente. Es de suma importancia que la adición de la pasta de pigmento no conduzca a la deterioración de la calidad de la película de revestimiento impartida por la resina ligante, particularmente la estabilidad del color y el nivel de brillo.

35 Este objeto se ha conseguido proporcionando una resina en pasta **A** según la reivindicación 1.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

40 La primera resina de copolímero acrílico **A1** es una resina de copolímero acrílico básico hecha mediante copolimerización de al menos tres clases de monómeros vinílicos que tienen cada uno al menos una insaturación olefínica copolimerizable. La misma comprende, como una clase, al menos un monómero **A11** de tipo vinílico que contiene un grupo amino que tiene preferiblemente al menos un grupo amino que es, de modo particularmente preferible, un grupo amino terciario. Los monómeros vinílicos amino-funcionales particularmente útiles son ésteres de aminoalcoholes terciarios con ácido acrílico o metacrílico, tales como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo y amidas de diaminas monoterciarias monoprimerias tales como (met)acrilamida de dimetilaminoetilo, (met)acrilamida de 3-N,N-dimetilaminopropilo, y los compuestos dietilaminos correspondientes.
45 Como una clase adicional de monómeros, los monómeros vinílicos **A12** se utilizan para hacer el copolímero que 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. En una realización preferida, al menos dos monómeros diferentes **A12** se utilizan juntos. Los monómeros vinílicos adicionales presentes en la reacción de polimerización que conduce al copolímero acrílico básico **A1** son
50 monómeros vinílicos hidrofílicos **A13** como una clase adicional de monómeros, 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 de preferiblemente de 200 g/mol a 5000 g/mol, de modo particularmente preferible de 500 g/mol a 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 eterificación con un alcohol olefínicamente insaturado tal como alcoholes alílicos o metálicos, o por formación de uretano mediante reacción con un aducto de un (met)acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato. Se
55

prefiere particularmente utilizar monómeros **A13** que son aductos de (met)acrilato de hidroxietilo, un isocianato aromático tal como diisocianato de toluileno o bis-(4-isocianatofenil)metano, y un polietilenglicol de una masa molar de 200 g/mol a 5000 g/mol, ésteres de dicho polietilenglicol con ácido (met)acrílico y éteres de dicho polietilenglicol con alcohol (met)alílico. Pueden utilizarse también mezclas de dos o más monómeros **A3**.

5 Las fracciones másicas de las tres clases de monómeros vinílicos **A11**, **A12** y **A13** en los monómeros utilizados para hacer el copolímero **A1** son preferiblemente de 15 % a 40 %, de 15 % a 45 % y de 30 % a 60 %, respectivamente, de modo particularmente preferible de 20 % a 35 %, de 20 % a 40 % y de 35 % a 55 %, respectivamente, y de modo especialmente preferible de 25 % a 30 %, de 25 % a 35 % y de 40 % a 50 %, respectivamente. Estas fracciones másicas se calculan como la proporción de la masa de monómeros de una clase y la suma de las masas de todos los monómeros utilizados para preparar el copolímero **A1**. La polimerización se realiza como es habitual en solución, utilizando alcoholes tales como isopropanol o ésteres tales como acetato de butilo como disolventes y catalizadores peroxo o azo tales como azobisisobutironitrilo, peroctoato de terc-amilo o peróxido de terc-amilo como iniciadores.

10 Se prefiere además usar monómeros **A11** que se deriven de ácido metacrílico. Se prefiere también usar monómeros **A12** que se deriven de ácido acrílico. En otra realización preferida, se utiliza un copolímero acrílico básico **A1** donde una fracción másica de al menos 80 %, preferiblemente de al menos 90% y más preferiblemente, todos los monómeros **A11**, se derivan de ácido metacrílico, y una fracción másica de al menos 80 %, preferiblemente de al menos 90 % y más preferiblemente, todos los monómeros **A12** se derivan de ácido acrílico. Una realización preferida es la combinación de las realizaciones preferidas individuales mencionadas anteriormente.

20 Es también posible copolimerizar con los monómeros **A11** a **A13** cualesquiera monómeros adicionales **A14** que son también del tipo vinílico, es decir, tienen también al menos un grupo copolimerizable olefínicamente insaturado en sus moléculas. Estos monómeros vinílicos **A14** pueden utilizarse también en mezclas de dos o más de estos monómeros **A14**. Tales monómeros son preferiblemente estireno, cualquiera de los isómeros de alquil estirenos, particularmente metil estirenos ("vinil tolueno"), vinil naftaleno, alquil ésteres de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, dialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos olefínicamente insaturados, hidroxialquil ésteres de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados tales como (met)acrilato de hidroxietilo, hidroxialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos olefínicamente insaturados tales como el mono-hidroxietil éster de ácido maleico (N° de CAS 26560-94-1) o el butil-hidroxietil éster mixto de ácido maleico (N° de CAS 26469-34-1), amidas y nitritos insaturados derivados de dichos ácidos, tales como acrilamida y N,N-dimetilacrilamida, alquil vinil éteres tales como n-butil vinil éter y alquil vinil cetonas tales como etil vinil cetona. Los monómeros ácidos de tipo vinílico, tales como los ácidos acrílico o metacrílico son, por supuesto, menos preferidos como monómeros **A14**.

30 La resina de copolímero acrílico ácido **A2** es un copolímero de al menos dos clases de monómeros vinílicos que tienen cada uno al menos una insaturación olefínica copolimerizable. La misma comprende, como la primera clase, al menos un monómero **A21** olefínicamente insaturado que tiene grupos funcionales ácidos además de al menos una insaturación olefínica copolimerizable, y como la segunda clase, al menos un monómero olefínicamente insaturado **A22** seleccionado del grupo que consiste en (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. En una realización preferida, al menos dos monómeros diferentes **A22** se utilizan juntos.

40 Una clase adicional de monómeros vinílicos **A23** puede copolimerizarse con el monómero **A21** y opcionalmente, también el monómero **A22**, los cuales monómeros vinílicos **A23** pueden seleccionarse del grupo que consiste en estireno, cualquiera de los isómeros de alquil estirenos, particularmente metil estirenos ("vinil tolueno"), vinil naftaleno, alquil ésteres de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, dialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos olefínicamente insaturados, hidroxialquil ésteres de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados tales como (met)acrilato de hidroxietilo, hidroxialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos olefínicamente insaturados tales como el mono-hidroxietil éster de ácido maleico (N° de CAS 26560-94-1) o el butil-hidroxietil éster mixto de ácido maleico (N° de CAS 26469-34-1), nitritos insaturados derivados de dichos ácidos, tales como acrilonitrilo, alquil vinil éteres, tales como n-butil vinil éter y alquil vinil cetonas tales como etil vinil cetona.

45 Se ha encontrado que el valor ácido del copolímero acrílico ácido **A2** está preferiblemente en un intervalo de 20 mg/g a 800 mg/g, más preferiblemente de 50 mg/g a 700 mg/g, y particularmente preferido, de 100 mg/g a 600 mg/g. Su masa molar promedio en peso M_w está preferiblemente dentro de un intervalo de 2 kg/mol a 50 kg/mol, más preferiblemente entre 3 kg/mol y 40 kg/mol, y particularmente preferido, de 4 kg/mol a 25 kg/mol, según se mide por cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno.

55 Los monómeros **A21** olefínicamente insaturados preferidos son ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido acético vinílico, ácidos crotónicos e isocrotónicos, así como también semi-ésteres de ácidos dicarboxílicos olefínicamente insaturados tales como maleinato de monometilo. Es también posible utilizar ácido vinil sulfónico o ácido vinil fosfónico, solos, en combinación entre ellos, o con uno o más de los ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados mencionados anteriormente. Particularmente preferidos son los ácidos acrílico y metacrílico.

En una realización preferida, se utilizan monómeros **A21** olefinicamente insaturados que tienen al menos un átomo de hidrógeno en cada uno de los átomos de carbono que forman un enlace olefinicamente insaturado, p. ej., ácido acrílico, ácidos crotonicos e isocrotonicos y ácido acético vinílico. Se prefiere también usar monómeros olefinicamente insaturados **A22** que se derivan de ácido metacrílico. En otra realización preferida, se utiliza un copolímero acrílico **A2** donde una fracción másica de al menos 80 %, preferiblemente de al menos 90% y más preferiblemente, todos los monómeros **A21**, tienen al menos un átomo de hidrógeno en cada uno de los átomos de carbono que forman el enlace olefinicamente insaturado y una fracción másica de al menos 80 %, preferiblemente de al menos 90 % y más preferiblemente, todos los monómeros **A22** se derivan de ácido metacrílico.

Para la preparación de la resina en pasta A, se mezclan los copolímeros acrílicos **A1** y **A2** en una proporción de masa de 70 % a 97 % de **A1** y de 30 % a 3 % de **A2**, preferiblemente de 75 % a 95 % de **A1** y de 25 % a 5 % de **A2**, de modo particularmente preferible de 85 % a 93 % de **A1** y de 15 % a 7 % de **A2**.

En una realización preferida, se prepara primero una mezcla del copolímero acrílico básico **A1**, agua y un ácido para al menos una neutralización parcial, para proporcionar una solución de la resina al menos parcialmente neutralizada **A1** en agua. En una etapa separada, el copolímero ácido **A2** está al menos parcialmente neutralizado con un agente de neutralización básico, y a continuación se añade a la solución de la resina al menos parcialmente neutralizada **A1** en agua.

"Al menos parcialmente neutralizada" como se utiliza en esta solicitud significa que un agente de neutralización **N** que tiene una cantidad de sustancia n_N de grupos funcionales base o ácidos (una base para neutralizar un ácido o un ácido para neutralizar una base) se añade a una sustancia **S** a neutralizarse que es ya sea un ácido o una base, que tiene una cantidad de sustancia n_S de grupos base o ácidos, donde la siguiente relación es verdadera:

$$0 \text{ mol} < n_N \leq n_S ,$$

los grupos ácidos o base se consideran que son monovalentes en esta relación.

Los pigmentos incluyen pigmentos inorgánicos, así como orgánicos. Ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen dióxido de titanio, óxido de zinc, 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, quinofalonas, antraquinonas, isoindolininas, pirantronas, indantronas, derivados de dioxacina, dicetopirrolpirroles, azo compuestos, etc. Opcionalmente, pueden añadirse pigmentos de carga, tales como arcilla, sílice, talco, mica, wollastonita, serrín y similares.

Las pastas de pigmento pueden producirse a partir de la resina en pasta **A** y al menos un pigmento seleccionado del grupo que consiste en pigmentos inorgánicos y pigmentos orgánicos. Esto se realiza preferiblemente mezclando la resina en pasta **A** con al menos un pigmento, homogeneizando la mezcla bajo cizallamiento para formar una pasta de pigmento y mezclando 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 que consiste en resinas alquídicas, resinas acrílicas, resinas alquídicas modificadas con acrílico, alquidos uretanos y resinas acrílicas modificadas con uretano. Sin embargo, pueden utilizarse también otros ligantes de pinturas tales como resinas de poliuretano, solas, o en mezcla con una o más de las mencionadas anteriormente. La pasta de pigmento así producida puede utilizarse en combinación con una pintura a base de agua o con una pintura a base de disolvente, y ofrece en todas las combinaciones pinturas coloreadas o tintadas con alto brillo y buena intensidad de color.

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, la fracción másica de pigmentos en la pasta de pigmento, es decir, la proporción de la masa de pigmentos en la mezcla de pigmentos y resina en pasta, y la suma de masas de pigmentos y resina en pasta, oscila adecuadamente de 5 % a 45 %, preferiblemente de 25 % a 40 %. Si se utilizan pigmentos inorgánicos, la fracción másica de pigmentos en la pasta de pigmento debería ser preferiblemente mayor que un 10 % o, más preferiblemente, incluso mayor que un 60 %. Si se utilizan pigmentos translúcidos, p. ej., óxidos de hierro translúcidos, la fracción másica de pigmentos puede ser mayor que un 5 %, preferiblemente mayor que un 20 %, o incluso 30 % o más.

Si se desea, las pastas de pigmento de acuerdo con la invención pueden comprender también agentes antiespumantes, agentes mateantes, agentes anti-asentamiento, agentes anti-descascarillado, tales como metil etil cetoxima y/u otros aditivos adecuados. La invención está dirigida también a un método para tinter una pintura seleccionando una pintura base de un conjunto de pinturas base y mezclando subsecuentemente 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 tintado para obtener colores con poder cubriente suficiente.

Si se desea, pueden utilizarse diferentes grados de pinturas base pigmentadas en blanco.

Generalmente, se utilizan también un número limitado de pinturas base pre-tintadas para aumentar el alcance de los colores miscibles con poder cubriente suficiente. Si se desea, pueden utilizarse también pinturas base separadas para

brillo alto, o pinturas de brillo satinado. Las pastas de pigmento de acuerdo con la presente invención son particularmente útiles debido a que pueden utilizarse con una gran variedad de resinas ligantes de pintura, tales como resinas alquídicas de secado al aire a base de agua, resinas acrílicas y resinas de poliuretano, así como resinas alquídicas o resinas acrílicas a base de disolvente. Las mismas conducen a pinturas con buen brillo y excelente dispersión del pigmento, así como estabilidad del color, y sorprendentemente alto poder de tintado.

Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar adicionalmente la invención sin pretender limitarse a las características descritas en los ejemplos.

En los ejemplos y las demás partes de la memoria, todas las cantidades o contenidos con la unidad "%" son fracciones máxicas a menos que se indique lo contrario. La viscosidad se midió a 23°C a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹, de acuerdo con ISO 3219. La fracción máxica de sólidos ("contenido no volátil") se calculó de acuerdo con ISO 3251. El contenido de aceite es la fracción máxica de aceite(s) o triglicéridos en la masa de la resina alquídica, con la unidad habitual "%". El valor ácido o índice de acidez se define como de costumbre de acuerdo con DIN EN ISO 3682 como la proporción de la masa *m*(KOH) de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar una muestra que tiene una masa *m*(Muestra) para dicha masa *m*(Muestra); en el caso de una solución o dispersión como muestra, *m*(Muestra) se reemplaza por la masa *m*(sólidos) de materia sólida en dicha solución o dispersión, siendo la unidad usual "mg/g".

Ejemplos

Ejemplo 1 Preparación de una resina alquídica B (comparativo)

Se preparó un aducto haciendo reaccionar 929 g de monometoxi polietilenglicol que tenía una masa molar de 2000 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 a temperatura ambiente (23 °C), 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 resina, después se calentó la mezcla resultante a 220 °C, y se separó completamente el agua formada en la reacción por destilación azeotrópica con el reciclado del xileno, después de lo cual se destiló el xileno restante. El producto resultante tenía un índice de acidez menor que 2,5 mg/g. La viscosidad dinámica de la resina fue 9,5 Pa-S, medida sobre una solución acuosa de concentración de 50%. Esta viscosidad no cambió durante el almacenamiento a 40 °C durante dos semanas.

Ejemplo 2 Preparación de una resina de copolímero acrílico básico A1

Se añadieron una mezcla de 270 g de metacrilato de dimetilaminoetilo, 50 g de acrilato de butilo y 230 g de acrilato de 2-etilhexilo y 450 g de un aducto preparado haciendo reaccionar 1 mol de cada uno de metacrilato de hidroxietilo, diisocianato de toluileno y polietilenglicol monometil éter seco que tenía una masa molar promedio en número de 750 g/mol durante un periodo de cinco horas a una carga inicial de 330 g de isopropanol en un recipiente de reacción y se calentaron en condición de reflujo con agitación bajo una atmósfera de nitrógeno. Simultáneamente, se añadió una solución de iniciador de radicales de 20 g de peroctoato de terc-amilo en 200 g de isopropanol. La mezcla de reacción se agitó durante una hora después de completarse la adición, y posteriormente, se añadieron 20 g más de la solución de iniciador de radicales mencionada anteriormente. Cuando la reacción hubiere cesado y la masa de monómero residual era inferior a 0,3% de la masa del polímero formado, se eliminó el disolvente por destilación a aproximadamente 110 °C bajo presión reducida. El recipiente de reacción se purgó a continuación con nitrógeno y la masa de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente (23 °C).

Ejemplo 3 Preparación de una resina de copolímero acrílico ácido A2

Se añadieron una mezcla de 60 g de ácido acrílico, 40 g de metacrilato de isobutilo y 70 g de isopropanol durante un periodo de ocho horas a una carga inicial de una mezcla de 123 g de isopropanol y 70 g de agua desionizada que se calentaron en condición de reflujo y se agitaron bajo una atmósfera de nitrógeno. Simultáneamente, se añadieron una mezcla de iniciador de radicales de 3 g de peroxisulfato de amonio y 18 g de agua desionizada. La mezcla de reacción se agitó durante tres horas después de completarse la adición. El disolvente a continuación se eliminó por destilación a aproximadamente 110 °C bajo presión reducida hasta que se alcanzó una fracción máxica de sólidos de 70 %. El recipiente de reacción se purgó a continuación con nitrógeno y la masa de reacción se dejó enfriar a 70 °C. Se añadieron una mezcla de NaOH de 27 g y agua de 100 g a la solución de resina bajo agitación para alcanzar un valor de pH de 7,7. A continuación, se añadió más agua para ajustar la fracción máxica de sólidos a 40%.

Ejemplo 4 Preparación de una resina en pasta A1B (comparativo)

Se mezclaron 600 g de la resina alquídica del Ejemplo 1 y 400 g de la resina de copolímero acrílico del ejemplo 2 después de cargar ambas resinas en una caldera de resina y agitando a 80 °C durante una hora hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. A continuación, se apagó el calentamiento mientras continuaba la agitación y se añadieron después 1222 g de agua durante un periodo de treinta minutos, después de lo cual se dejó enfriar la caldera a

temperatura ambiente (23 °C). Se obtuvo una solución semi-viscosa, clara de la mezcla de resina que tenía una fracción másica de sólidos de aproximadamente un 45%.

Ejemplo 5 Preparación de una resina en pasta A1A2

5 Se cargaron 100 g del copolímero acrílico A1 del Ejemplo 2 en una caldera de resina y se agitó a 80 °C durante una hora. A continuación, se apagó el calentamiento mientras continuaba la agitación y se añadieron una mezcla de 148 g de agua y 2 g de ácido acético durante un periodo de treinta minutos, después de lo cual se dejó enfriar la caldera a temperatura ambiente (23 °C). Se obtuvo una solución semi-viscosa y clara de la mezcla de resina que tenía una fracción másica de sólidos de aproximadamente un 40 %. A continuación, se mezcló 67,0 g de la solución de resina resultante con 3,0 g del copolímero acrílico A2 del ejemplo 3.

10 Ejemplo 6 Preparación de pastas de pigmento

Se prepararon pastas de pigmento coloreadas a partir de las resinas en pasta de acuerdo con la invención de los Ejemplos 4 y 5 como sigue (masas de los constituyentes en g):

Tabla 1 Pastas de pigmento de acuerdo con la invención (masa de constituyentes en g, totalizando 100 g)

Pasta de pigmento	6.1	6.2	6.3	6.4
resina en pasta del Ejemplo 4 (comparativo)	44,44	62,30		
resina en pasta del Ejemplo 5			50	70,09
Desespumante (1)	1,00	1,00	1,00	1,00
pigmento violeta 23 (2)		22,43		22,43
pigmento verde 7 (3)	35,00		35,00	
agua desionizada	19,56	14,27	14,00	6,48

(1) antiespumante E1 del Ejemplo 7 del documento WO 2011/036 039 A1
 (2) Hostaperm® violeta P-RL, Índice de color 51319, N° de CAS 6358-30-1, Clariant International Ltd.
 (3) Sudafast® verde 2727, Índice de color 74260, N° de CAS 1328-53-6, Sudarshan Chemical Ind. Ltd.

15 Las pastas de pigmento basadas en Pigmento Verde 7 tenían una fracción másica de pigmento en la pasta de pigmento de 35 %, mientras que las pastas de pigmento basadas en Pigmento Violeta 23 tenían una fracción másica de pigmento en la pasta de pigmento de 22,43 %. Todas las formulaciones que contienen el mismo tipo de pigmento también contienen la misma cantidad de pigmento y de resina en pasta también conocida como "dispersante", en base a la masa de sólidos.

20 Ejemplo 7 Resultados de la aplicación de pinturas tintadas

Las pastas de pigmento 6.1 a 6.4 se utilizaron como pastas de tintado para preparar pinturas coloreadas basadas en las pinturas blancas descritas a continuación:

25 Pintura Blanca A: pintura alquídica basada en disolvente en base a alquídica media en aceite (aceite de girasol, longitud de aceite de 50%, valor ácido de 10 mg/g) con una proporción de pigmento/ligante de 0,70/1,0 y una fracción másica de disolvente (aguarrás mineral) de 33 %. Se utilizó un pigmento de dióxido de titanio blanco patrón (Kronos 2190, Kronos Titan GmbH).

30 Pintura Blanca B: pintura alquídica basada en disolvente en base a alquídica modificada con uretano media en aceite (aceite de linaza, longitud de aceite de 40 %, valor ácido de 14 mg/g) con una proporción de pigmento/ligante de 0,8/1,0 y una fracción másica de disolvente (proporción másica de Shellsol® D40/Shellsol® D60 = 2/1) de 23 %. Se utilizó un pigmento de dióxido de titanio blanco patrón (Kronos 2190, Kronos Titan GmbH).

Pintura Blanca C:

Se mezclaron 395 g de una resina alquídica basada en agua (Resydrol® AY 586w/38WA, una resina alquídica modificada con acrílico, Cytec Surface Specialties Austria GmbH) y 254 g de un pigmento de dióxido de titanio blanco

5 (Kronos® 2059, tratado hidrofílicamente, Kronos Titan GmbH), 21,5 g de una combinación secante (Additol® VXW 4940, una emulsión de secantes basada en compuestos de Co, Ba y Zr, diluida por hasta una concentración de 50 % con agua desionizada, Cytec Surface Specialties Austria GmbH), 1,45 g de un desespumante (basado en hidrocarburos líquidos, Additol® VXW 6211, Cytec Surface Specialties Austria GmbH) y 5,35 g de un aditivo de flujo y nivelación (Additol® XW 329, basado en una silicona modificada con poliéter, Cytec Surface Specialties Austria GmbH) y se molieron en un molino de perlas a temperatura ambiente durante 30 minutos, y a continuación se diluyeron con una mezcla de otros 268 g de Resydrol® AY 586w/38WA, 5,35 g de Additol® XL 297 (v. s.), 24,4 g de agua desionizada y 7,3 g de una solución acuosa de amoníaco de concentración de 25%. La pintura blanca resultante (aproximadamente 1000 g) tenía una viscosidad medida como se describe anteriormente de 949 mPa y un pH de 8,5 a 9,0 determinado sobre una dispersión de concentración de 10% en agua.

10 Las pinturas blancas se tintaron con las diferentes pastas de pigmento a una proporción de pasta de pigmento de 1,37 g y pintura blanca de 150 g en todas las muestras de pintura.

15 Los valores de color se midieron en películas de pintura preparadas a partir de estas pinturas con un marco aplicador (BYK-Gardner PA-2056) en una resistencia de la película húmeda de 150 µm en un panel de vidrio (10 cm x 15 cm) y se secaron durante veinticuatro horas a temperatura ambiente (21 °C). Los resultados se resumen en la tabla 2. Los valores de color (valores de laboratorio) se midieron a temperatura ambiente (23 °C) y a una humedad relativa de 50% con un espectrofotómetro "Spectro-guide sphere gloss" de BYK.

Tabla 2 Medición de color de pinturas blancas pigmentadas (luminancia L)

		Pintura Blanca A	Pintura Blanca B	Pintura Blanca C
Pasta de pigmento	6.1 (verde)	91,77	93,51	91,43
	6.2 (violeta)	69,51	81,18	71,88
	6.3 (verde)	89,30	92,09	91,23
	6.4 (violeta)	68,00	77,85	70,50

20 Se demuestra claramente por los datos de la Tabla 2 que el desarrollo del color de las pinturas blancas tintadas (intensidad de tintado según se mide por el valor de luminancia L, donde una alta luminancia significa una baja intensidad de tintado) es mejor para el dispersante de acuerdo con la invención (pastas de pigmento 6.3 y 6.4, luminancia más baja = intensidad de tintado más alta) en comparación con el estado de la técnica (pastas de pigmento 6.1 y 6.2 de acuerdo con el documento EP 2 110 410 A1). Tanto en las pinturas blancas basadas en disolvente como en las basadas en agua, se puede observar una mejora en el desarrollo del color.

25 La resina en pasta de acuerdo con la invención tiene por lo tanto una compatibilidad excepcionalmente buena tanto con pinturas basadas en disolvente como con las basadas en agua. Por consiguiente, es suficiente para la formulación de pintura preparar solamente una pasta de tintado basada en la resina en pasta de acuerdo con la invención, para uso ya sea con pinturas alquídicas basadas en agua o basadas en disolvente y para uso también con pinturas acrílicas basadas en agua o basadas en disolvente, eliminando así la necesidad de almacenar pastas de pigmento diferentes para cada uno de los ligantes de pintura mencionados.

30 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 acriladas, 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.

REIVINDICACIONES

1. Una resina en pasta **A** que es una mezcla de al menos dos resinas de copolímero acrílico **A1** y **A2**, en donde la resina de copolímero acrílico **A1** comprende al menos un comonomero acrílico básico y un monómero vinílico **A13** adicional que es un monómero vinílico hidrofílico que tiene un resto derivado de polietilenglicol o un éter mixto de etilen- y propilenglicol que tiene una fracción másica de al menos 60 % de grupos oxietileno en la masa total de grupos oxialquileo, 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 ácido (met)acrílico u otros ácidos monocarboxílicos olefinicamente insaturados, o por eterificación con un alcohol olefinicamente insaturado tal como alcoholes alílicos o metalílicos, o por formación de uretano mediante reacción con un aducto de un (met)acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato, y la resina de copolímero acrílico **A2** comprende al menos un comonomero acrílico ácido.
2. La resina en pasta **A** de la reivindicación 1, en donde la resina de copolímero acrílico **A1** es una resina de copolímero acrílico básico hecha mediante copolimerización de al menos tres clases de monómeros vinílicos que tienen cada uno al menos una insaturación olefínica copolimerizable, **caracterizada porque** comprende al menos un monómero **A11** de tipo vinílico que contiene un grupo amino.
3. La resina en pasta **A** de la reivindicación 2, en donde al menos un monómero vinílico **A12** adicional está presente en la reacción de polimerización que conduce al copolímero acrílico básico **A1** en el cual al menos un monómero **A12** se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 13 átomos de carbono en el grupo alquilo.
4. La resina en pasta **A** de la reivindicación 2 o de la reivindicación 3, en donde el monómero **A13** es un monómero vinílico hidrofílico que tiene un resto derivado de polietilenglicol o un éter mixto de etilen- y propilenglicol que tiene una fracción másica de al menos 60 % de grupos oxietileno en la masa total de grupos oxialquileo, en donde uno de los grupos hidroxilo del polieterglicol se convierte en un grupo éter y el otro grupo hidroxilo se consume por formación de uretano mediante reacción con un aducto de un (met)acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato.
5. La resina en pasta **A** de la reivindicación 2 o de la reivindicación 3 o de la reivindicación 4, en donde un monómero vinílico **A14** adicional está presente en la reacción de polimerización que conduce al copolímero acrílico básico **A1** el cual monómero **A14** se selecciona del grupo que consiste en estireno, cualquiera de los isómeros de alquil estirenos, particularmente metil estirenos, vinil naftaleno, alquil ésteres de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, dialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados, hidroxialquil ésteres de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados tales como (met)acrilato de hidroxietilo, hidroxialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados tales como el mono-hidroxietil éster de ácido maleico o el butil-hidroxietil éster mixto de ácido maleico, amidas y nitritos insaturados derivados de dichos ácidos, tales como acrilamida y N,N-dimetilacrilamida, alquil vinil éteres, tales como n-butil vinil éter y alquil vinil cetonas tales como etil vinil cetona.
6. La resina en pasta **A** de la reivindicación 1, en donde la resina de copolímero acrílico **A2** es una resina de copolímero acrílico ácido hecha mediante copolimerización de al menos dos clases de monómeros vinílicos que tienen cada uno al menos una insaturación olefínica copolimerizable, **caracterizada porque** comprende al menos un monómero **A21** olefinicamente insaturado con funcionalidad ácido.
7. La resina en pasta de la reivindicación 6, en donde al menos un monómero vinílico **A22** adicional está presente en la reacción de polimerización que conduce al copolímero acrílico ácido **A2** en el cual al menos un monómero olefinicamente insaturado **A22** se selecciona del grupo que consiste en (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.
8. La resina en pasta de la reivindicación 6 o de la reivindicación 7, en donde al menos un monómero vinílico **A23** adicional está presente en la reacción de polimerización que conduce al copolímero acrílico ácido **A2** en el cual al menos un monómero olefinicamente insaturado **A23** se selecciona del grupo que consiste en estireno, cualquiera de los isómeros de alquil estirenos, particularmente metil estirenos, vinil naftaleno, alquil ésteres de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, dialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados, hidroxialquil ésteres de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados tales como (met)acrilato de hidroxietilo, hidroxialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados tales como el mono-hidroxietil éster de ácido maleico o el butil-hidroxietil éster mixto de ácido maleico, nitritos insaturados derivados de dichos ácidos, tales como acrilonitrilo, alquil vinil éteres, tales como n-butil vinil éter y alquil vinil cetonas tales como etil vinil cetona.
9. La resina en pasta **A** de la reivindicación 1, en donde los copolímeros acrílicos **A1** y **A2** se mezclan en una proporción de masa de 70 % a 97 % de **A1** y de 30 % a 3 % de **A2**.
10. Una pasta de pigmento que comprende la resina en pasta **A** de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y al menos un pigmento seleccionado del grupo que consiste en pigmentos inorgánicos y pigmentos orgánicos.
11. Un método de uso de la resina en pasta **A** de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende mezclar dicha resina en pasta **A** con al menos un pigmento, homogeneizar la mezcla bajo cizallamiento para formar una pasta

de pigmento y mezclar dicho pigmento con una pintura no pigmentada o pigmentada en blanco que comprende un ligante de pintura orgánico.

- 5
12. El método de la reivindicación 11, en donde dicho ligante de pintura se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en resinas alquídicas, resina acrílica, resinas alquídicas modificadas con acrílico, alquidos uretanos y resinas acrílicas modificadas con uretano.
 13. El método de la reivindicación 11, en donde la pintura es una pintura a base de agua.
 14. El método de la reivindicación 11, en donde la pintura es una pintura a base de disolvente.