



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 330 256**

(51) Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06754923 .8**

(96) Fecha de presentación : **28.04.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1879945**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

(54) Título: **Empleo de preparaciones sólidas de pigmentos para colorear materiales compuestos de celulosa/polímero.**

(30) Prioridad: **02.05.2005 DE 10 2005 020 742**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.12.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.12.2009

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Garcia Espino, Andres Carlos;**
Krüsemann, Juliane y
Peter, Werner

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

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 330 256 T3

DESCRIPCIÓN

Empleo de preparaciones sólidas de pigmentos para colorear materiales compuestos de celulosa/polímero.

5 La presente invención se refiere al empleo de preparaciones sólidas de pigmentos, que contienen como componentes esenciales

(A) desde un 30 hasta un 90% en peso de, al menos, un pigmento y

10 (B) desde un 10 hasta un 70% en peso de, al menos, un aditivo tensioactivo soluble en agua, para colorear materiales compuestos de partículas de celulosa/polímero por medio de la coloración de partículas de celulosa. Los materiales compuestos de celulosa/polímero, de manera especial los materiales compuestos de lignocelulosa/polímero o los materiales compuestos de madera/polímero (WPC: Wood Polymer Compound o Wood Plastic Composite) se caracterizan porque presentan, tanto las propiedades de la madera
15 así como, también, las propiedades del material sintético. Por otra parte, es ventajoso que estos materiales compuestos puedan ser fabricados a base de materias primas procedentes del reciclaje. Estos materiales compuestos son interesantes para un gran número de aplicaciones. A título de ejemplo puede citarse el empleo como elemento estructural en la industria de la construcción civil, por ejemplo como pared de separación, techo, suelo, marcos de ventanas y revestimientos, así como también a modo de material para el
20 embalaje.

Las partículas de celulosa, que son empleadas en los materiales compuestos, pueden presentar diversas morfologías y, por lo tanto, diámetros máximos de las partículas diferentes desde aproximadamente 1 hasta 10 mm (viruta) pasando por 0,1 hasta 1 mm (fibra) hasta llegar a 0,01 hasta 0,1 mm (polvo). Cuanto más finamente divididas estén las partículas
25 de celulosa, tanto mayor será la capacidad volumétrica de la matriz polímera para estas partículas, sin embargo la resistencia a la tracción del material compuesto disminuye en el mismo sentido.

En la actualidad, la madera representa el material celulósico preferente, pudiendo ser empleadas tanto maderas blandas, por ejemplo pino y cedro, así como, también, maderas duras, por ejemplo roble y arce. Por otra parte son
30 adecuados también otros materiales vegetales, por ejemplo fibras de sisal, de lino, de cáñamo, de yute, de algodón y de otros cereales, de bambú, de paja, de caña, de fibras de coco, de fibras de banana, de agramizas de lino, de cáscaras de arroz y de cáscaras de cacahuete.

A título de componente polímero se utilizan, por regla general, polímeros termoplásticos. Los polímeros preferentes son, de manera especial, el polietileno, el polipropileno y el cloruro de polivinilo, sin embargo son adecuados
35 también, de manera evidente, otros polímeros tales como el ABS (copolímeros de injerto de acrilonitrilo y de estireno sobre caucho de butadieno), el ASA (copolímeros de injerto de estireno y de acrilonitrilo sobre cauchos de poliácrlato de alquilo), el SAN (copolímeros de estireno-acrilonitrilo) y el PU (poliuretano).

40 La relación de mezcla se encuentra, por regla general, entre un 40 y un 95% en peso de partículas de celulosa y entre un 5 y un 60% en peso de polímero.

La obtención de los materiales compuestos de celulosa/polímero se lleva a cabo en general de tal manera, que en primer lugar se prepara un granulado mixto para compensar las diferencias de densidad entre el polímero y las
45 partículas de celulosa. Con esta finalidad, se dosifican el polímero y las partículas de celulosa en primer lugar en un mezclador calentador, en el cual se funde el polímero y se mezcla con las partículas de celulosa. Esta mezcla se granula a continuación en un mezclador refrigerador. A continuación el granulado es extruído y puede llevarse a la forma deseada por medio de una colada por inyección.

50 Por regla general, en este caso se aportan aditivos, que aumenten la compatibilidad entre el componente de celulosa y el componente polímero y/o que aumenten la adherencia entre las fases (por ejemplo poliolefinas o isocianatos, modificados con ácido maleico) o que favorezcan la aptitud al procesamiento de la extrusión (por ejemplo resinas, ceras).

55 Por otra parte, se emplean aditivos usuales con objeto de modificar de las propiedades técnicas de los materiales compuestos (resistencia a la tracción, densidad, flexibilidad, sensibilidad al choque, estabilidad al calor), para su protección mecánica o química, para aumentar su duración de vida y para su configuración estética. Tales aditivos pueden ser, por ejemplo, agentes espumantes para la transformación en espuma de la matriz polímera, aditivos de fluencia, estabilizantes térmicos, biocidas, insecticidas, antioxidantes, agentes protectores contra la luz UV, antiestáticos, agentes
60 protectores contra la llama, cargas y agentes colorantes.

Para colorear los materiales compuestos de celulosa/polímero se conocen diversas formas de proceder.

65 En la publicación DE-A-20 42 496 se describen, con esta finalidad, concentrados granulares de agentes colorantes, que contienen un 20% en peso de una mezcla 1:1 de C.I. Pigment Blue 15 y de un colorante azul reactivo o un 20% en peso únicamente del pigmento o del colorante y un 80% en peso de una cera de polietileno. Los concentrados se mezclan con serrín de madera y con el componente polímero y, a continuación, son extruídos de manera conjunta.

ES 2 330 256 T3

En la publicación WO-A-02/103113 se fabrican materiales compuestos a base de serrín de madera, que proporcionan en la superficie la impresión de un veteado de madera, aportándose a su vez durante la extrusión una combinación de mezcla madre de pigmento/olefina y un agente colorante líquido no descrito con mayor detalle.

Se conocen por la publicación US-A-2004/0076847 materiales compuestos a base de serrín de madera y de cloruro de polivinilo en los que el serrín de madera ha sido coloreado con dispersiones acuosas de pigmento. Como pigmentos preferentes se citan los pigmentos de los óxidos metálicos, tal como el óxido férrico(III) y el titanato de manganeso y de antimonio, así como la ftalocianina de cobre. Por otra parte se cita la posibilidad de llevar a cabo la coloración con soluciones acuosas de agentes colorantes.

En la publicación EP-A-888 870 se describen materiales para embalaje a base de materiales compuestos transparentes con una baja proporción en fibras de madera. Se indica que el polímero transparente puede ser coloreado con soluciones de colorantes o que las fibras de madera pueden estar recubiertas con material de color.

Por último, se conocen por la publicación US-A-2002/0040557 elementos de construcción para el revestimiento de techos a base de materiales compuestos de celulosa/polímero, que se fabrican por prensado de una mezcla de fibras de celulosa, polímero, poliolefina injertada con ácido maleico como agente de copulación, agentes protectores contra la luz UV, estabilizantes térmicos, pigmentos de óxido de hierro, fungicidas y agentes protectores contra la llama.

En ninguna de las formas de proceder, conocidas, para la fabricación de materiales compuestos de celulosa/polímero coloreados se emplean preparaciones sólidas de pigmentos, que contengan pigmento y aditivo tensioactivo soluble en agua y que presenten un contenido en pigmento > 20% en peso.

La invención tenía como tarea proporcionar preparaciones de agentes colorantes con los cuales pudiesen colorearse ventajosamente los materiales compuestos de celulosa/polímero.

Por lo tanto se ha encontrado el empleo de preparaciones sólidas de pigmentos, que contienen como componentes esenciales

- (A) desde un 30 hasta un 90% en peso de, al menos, un pigmento y
- (B) desde un 10 hasta un 70% en peso de, al menos, un aditivo tensioactivo, soluble en agua, para la coloración de materiales compuestos de partículas de celulosa/polímero por medio de la coloración de las partículas de celulosa.

Tales preparaciones de pigmentos son conocidas y están descritas, por ejemplo, en las publicaciones WO-A-03/64540, 03/66743, 04/00903, 04/50770 y 04/46251 en las que se utilizan para la coloración de sistemas de recubrimiento.

Las preparaciones de pigmentos pueden ser empleadas en forma de un polvo o de un granulado. Es especialmente ventajoso que sean dispersables en agua de una manera extremadamente fácil y que, por lo tanto, provoquen una coloración tan pronto como entren en contacto con pequeñas cantidades de agua. Con esta finalidad es suficiente, por regla general, la humedad residual que está contenida en los recortes o en las fibras de celulosa de tal manera, que no tiene que introducirse agua adicional en el proceso de fabricación de los materiales compuestos de celulosa/polímero o únicamente tiene que introducirse una pequeña cantidad de agua adicional ni tiene que eliminarse de nuevo a continuación.

A título de componente (A) pueden estar contenidos pigmentos orgánicos o pigmentos inorgánicos en las preparaciones de pigmentos, a ser empleadas de conformidad con la invención. Evidentemente, las preparaciones de pigmentos pueden contener también mezclas de diversos pigmentos orgánicos o de diversos pigmentos inorgánicos o mezclas de pigmentos orgánicos y de pigmentos inorgánicos.

De manera preferente, los pigmentos están presentes en forma finamente dividida y tienen correspondientemente, de manera usual, tamaños medios de las partículas comprendidos entre 0,1 y 5 μm , de manera especial comprendidos entre 0,1 y 3 μm y, ante todo, comprendidos entre 0,1 y 1 μm .

De conformidad con el efecto deseado, los pigmentos pueden ser empleados en forma transparente, semitransparente o en forma cubriente.

Los pigmentos orgánicos están constituidos, de manera usual, por pigmentos orgánicos de color y negros. Los pigmentos inorgánicos pueden ser así mismo pigmentos colorantes (pigmentos de color, negros y blancos) así como pigmentos brillantes.

ES 2 330 256 T3

A continuación se citan a título de ejemplo de los pigmentos colorantes orgánicos adecuados:

- Pigmentos monoazoicos:	C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64 y 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 y 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 y 191; C.I. Pigment Violet 32;
- Pigmentos disazoicos:	C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 y 72; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176, 180 y 188;
- Pigmentos disazoicos de condensación:	C.I. Pigment Yellow 93, 95 y 128; C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221, 242 y 262; C.I. Pigment Brown 23 y 41;
- Pigmentos de antantrona:	C.I. Pigment Red 168;

ES 2 330 256 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Pigmentos de antraquinona:	C.I. Pigment Yellow 147, 177 y 199; C.I. Pigment Violet 31;
- Pigmentos de antrapirimidina:	C.I. Pigment Yellow 108;
- Pigmentos de quinacridona:	C.I. Pigment Orange 48 y 49; C.I. Pigment Red 122, 202, 206 y 209; C.I. Pigment Violet 19;
- Pigmentos de quinoftalona:	C.I. Pigment Yellow 138;
- Pigmentos de dicetopirrolpirrol:	C.I. Pigment Orange 71, 73 y 81; C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 y 272;
- Pigmentos de dioxazina:	C.I. Pigment Violet 23 y 37; C.I. Pigment Blue 80;
- Pigmentos de flavantrona:	C.I. Pigment Yellow 24;
- Pigmentos de indantrona:	C.I. Pigment Blue 60 y 64;
- Pigmentos de isoindolina:	C.I. Pigment Orange 61 y 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 y 185;
- Pigmentos de isoindolinona:	C.I. Pigment Yellow 109, 110 y 173;
- Pigmentos de isoviolantrona:	C.I. Pigment Violet 31;
- Pigmentos de complejos metálicos:	C.I. Pigment Red 257; C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153 y 177; C.I. Pigment Green 8;
- Pigmentos de perinona:	C.I. Pigment Orange 43; C.I. Pigment Red 194;
- Pigmentos de perileno:	C.I. Pigment Black 31 y 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 y 224; C.I. Pigment Violet 29;

ES 2 330 256 T3

5	- Pigmentos de ftalocianina:	C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,15:3, 15:4, 15:6 y 16; C.I. Pigment Green 7 y 36;
10	- Pigmentos de pirantrona:	C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216;
15	- Pigmentos de pirazoloquinazolona:	C.I. Pigment Orange 67; C.I. Pigment Red 251;
20	- Pigmentos de tioíndigo:	C.I. Pigment Red 88 y 181; C.I. Pigment Violet 38;
25	- Pigmentos de triarilcarbonium:	C.I. Pigment Blue 1, 61 y 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 y 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 y 27;
30	- C.I. Pigment Black 1 (negro de anilina);	
35	- C.I. Pigment Yellow 101 (amarillo de aldazina);	
40	- C.I. Pigment Brown 22.	
45	Los pigmentos colorantes inorgánicos adecuados son, por ejemplo:	
50	- Pigmentos blancos:	Dióxido de titanio (C.I. Pigment White 6), blanco de cinc, óxido de cinc para pigmentación; sulfuro de cinc, Lithopone;
55	- Pigmentos negros:	Negro de óxido de hierro (C.I. Pigment Black 11), negro de hierro-manganeso, negro de espinela (C.I. Pigment Black 27); hollín (C.I. Pigment Black 7);
60		
65		

ES 2 330 256 T3

5	- Pigmentos de color:	Óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo; verde de cromo (C.I. Pigment Green 48); verde de cobalto (C.I. Pigment Green 50); verde ultramarino;
10		Azul de cobalto (C.I. Pigment Blue 28 y 36; C.I. Pigment Blue 72); azul ultramarino; azul de manganeso;
15		
20		Violeta ultramarino; violeta de cobalto y violeta de manganeso;
25		Rojo de óxido de hierro (C.I. Pigment Red 101); sulfoseleniuro de cadmio (C.I. Pigment Red 108); sulfuro de cerio (C.I. Pigment Red 265); rojo de molibdeno (C.I. Pigment Red 104); rojo ultramarino;
30		
35		Pardo de óxido de hierro (C.I. Pigment Brown 6 y 7), pardo mixto, fases de espinela y de corindón (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 y 40), amarillo de cromo titanio (C.I. Pigment Brown 24), anaranjado de cromo;
40		
45		Sulfuro de cerio (C.I. Pigment Orange 75);
50		Amarillo de óxido de hierro (C.I. Pigment Yellow 42); amarillo de níquel titanio (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 y 189); amarillo de cromo titanio; fases de espinela (C.I. Pigment Yellow 119); sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio y cinc (C.I. Pigment Yellow 37 y 35); amarillo de cromo (C.I. Pigment Yellow 34); vanadato de bismuto
55		
60		
65		

(C.I. Pigment Yellow 184).

Los pigmentos de brillo están constituidos por pigmentos monofásicos o polifásicos, que están constituidos en forma de plaquetas, cuyo juego de colores está marcado por la combinación de fenómenos de interferencia, de reflexión y de absorción. A título de ejemplos pueden citarse las plaquetas de aluminio y las plaquetas de aluminio, de óxido de hierro y de mica que están recubiertas una o varias veces, especialmente con óxidos metálicos.

Los pigmentos se elegirán de manera específica de conformidad con la aplicación deseada del material compuesto. Para aplicaciones en el exterior son adecuados, por ejemplo, los pigmentos altamente sólidos a la luz, tales como los pigmentos inorgánicos y los pigmentos orgánicos de la serie del perileno, de la indantrona y de la ftalocianina de cobre. Mediante el empleo de hollín conductor de la electricidad pueden ser obtenidos materiales compuestos conductores de la electricidad, que son interesantes para revestimientos antiestáticos. De manera ventajosa, puede reforzarse la tonalidad de color de madera de las partículas de celulosa con pigmentos transparentes de óxido de hierro, especialmente con pigmentos de FeOOH . Por otra parte es especialmente ventajoso que estos pigmentos actúen al mismo tiempo como agentes protectores contra la luz UV y que, de este modo, aumenten la estabilidad del material compuesto de celulosa/polímero.

Las preparaciones de pigmentos, que deben ser empleadas de conformidad con la invención, contienen a modo de componente (B), al menos, un aditivo tensioactivo, soluble en agua.

Los aditivos (B) tensioactivos, especialmente adecuados, son los aditivos tensioactivos, solubles en agua, no iónicos y aniónicos.

Los aditivos (B) no iónicos, especialmente adecuados, están basados en poliéteres (aditivos (B1)).

Además de los óxidos de polialquileno no mezclados, preferentemente además de los óxidos de alquilenos con 2 hasta 4 átomos de carbono y de los óxidos de alquilenos con 2 hasta 4 átomos de carbono substituidos por fenilo, especialmente los óxidos de polietileno, los óxidos de polipropileno y los óxidos poli(feniletileno), son adecuados en este caso, ante todo, los copolímeros bloque, especialmente los polímeros que presenten bloques de óxido de propileno y bloques de óxido de polietileno o que presenten bloques de óxido de poli(feniletileno) y bloques de óxido de polietileno, así como también los copolímeros estadísticos de estos óxidos de alquilenos.

Estos óxidos de polialquilenos pueden ser obtenidos por medio de la poliadición de óxidos de alquilenos sobre moléculas de iniciación, tal como sobre alcoholes saturados o no saturados, alifáticos y aromáticos, el fenol y el naftol, que pueden estar respectivamente substituidos por alquilo, especialmente por alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono, de manera preferente por alquilo con 4 hasta 12 átomos de carbono o bien por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, las aminas saturadas o no saturadas, alifáticas y aromáticas, los ácidos carboxílicos y las amidas de los ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o no saturados. De manera usual, se emplean entre 1 y 300 moles, de manera preferente entre 3 y 150 moles de óxido de alquilenos por cada mol de molécula de iniciación.

Los alcoholes alifáticos adecuados contienen, en este caso, por regla general, desde 6 hasta 26 átomos de carbono, de manera preferente desde 8 hasta 18 átomos de carbono y pueden estar constituidos de manera no ramificada, de manera ramificada o de manera cíclica. Como ejemplos pueden citarse el octanol, el nonanol, el decanol, el isodecanol, el undecanol, el dodecanol, el 2-butiloctanol, el tridecanol, el isotridecanol, el tetradecanol, el pentadecanol, el hexadecanol (el alcohol cetílico), el 2-hexildecanol, el heptadecanol, el octadecanol (el alcohol estearílico), el 2-heptilundecanol, el 2-octildecanol, el 2-noniltridecanol, el 2-deciltetradecanol, el alcohol oleílico y el 9-octadecanol así como también las mezclas de estos alcoholes, tales como los alcoholes con 8/10 átomos de carbono, con 13/15 átomos de carbono y con 16/18 átomos de carbono, y el ciclopentanol y el ciclohexanol. Tienen un interés especial los alcoholes grasos saturados y no saturados, que se obtienen por medio de una disociación de grasas y reducción a partir de materias primas naturales, y los alcoholes grasos sintéticos procedentes de la oxosíntesis. Los aductos de óxidos de alquilenos sobre estos alcoholes presentan, de manera usual, pesos moleculares medios M_n comprendidos entre 200 y 5.000.

Como ejemplos de los alcoholes aromáticos, que han sido citados precedentemente, pueden citarse, además del fenol no substituido y del α -naftol y del β -naftol, el hexilfenol, el heptilfenol, el octilfenol, el nonilfenol, el isononilfenol, el undecilfenol, el dodecilfenol, el dibutilfenilo y el tributilfenol y el dinonilfenol.

Las aminas alifáticas adecuadas corresponden a los alcoholes alifáticos que han sido indicados precedentemente. Así mismo tienen un significado especial en este caso las aminas grasas saturadas y no saturadas, que presentan de manera preferente desde 14 hasta 20 átomos de carbono. Como aminas aromáticas pueden citarse, por ejemplo, la anilina y sus derivados.

Los ácidos carboxílicos alifáticos adecuados son, de manera especial, los ácidos grasos saturados y no saturados, que contienen de manera preferente desde 14 hasta 20 átomos de carbono y los ácidos resínicos hidrogenados, par-

ES 2 330 256 T3

cialmente hidrogenados y no hidrogenados así como, también, los ácidos carboxílicos polivalentes, por ejemplo los ácidos dicarboxílicos, tal como el ácido maleico.

Las amidas de los ácidos carboxílicos, adecuados, se derivan de estos ácidos carboxílicos.

Además de los aductos de los óxidos de alquileo sobre las aminas y los alcoholes, monovalentes, tienen un interés muy especial los aductos de los óxidos de alquileo sobre aminas y alcoholes, al menos bifuncionales.

Como aminas, al menos bifuncionales, son preferentes las aminas divalentes hasta pentavalentes, que corresponden especialmente a la fórmula $H_2N-(R^1-NR^2)_n-H$ (R^1 : alquileo con 2 hasta 6 átomos de carbono; R^2 : hidrógeno o alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono; n : 1 a 5). En particular, pueden citarse a título de ejemplo: la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetraamina, la tetraetilenpentaamina, la propilendiamina-1,3, la dipropilentriamina, el 3-amino-1-etilenaminopropano, la hexametilendiamina, la dihexametilentriamina, el 1,6-bis-(3-aminopropilamino) hexano y la N-metildipropilentriamina, siendo especialmente preferentes la hexametilendiamina y la dietilentriamina y siendo muy especialmente preferente la etilendiamina.

De manera preferente, estas aminas se hacen reaccionar en primer lugar con óxido de propileno y a continuación con óxido de etileno. El contenido de los copolímeros bloque en óxido de etileno se encuentra situado de manera usual entre aproximadamente un 10 y un 90% en peso.

Por regla general, los copolímeros bloque, a base de aminas polivalentes, presentan pesos moleculares medios M_n comprendidos entre 1.000 y 40.000, de manera preferente comprendidos entre 1.500 y 30.000.

Como alcoholes, al menos bifuncionales, son preferentes los alcoholes divalentes hasta pentavalentes. Son ejemplos los alquilenglicoles con 2 hasta 6 átomos de carbono y los correspondientes dialquilenglicoles y polialquilenglicoles tales como el etilenglicol, el propilenglicol-1,2 y el propilenglicol-1,3, el butilenglicol-1,2 y el butilenglicol-1,4, el hexilenglicol-1,6, el dipropilenglicol y el polietilenglicol, la glicerina y la pentaeritrita, siendo especialmente preferentes el etilenglicol y el polietilenglicol y siendo muy especialmente preferentes el propilenglicol y el dipropilenglicol.

Los aductos de óxidos de alquileo especialmente preferentes sobre alcoholes, al menos bifuncionales, presentan un bloque central de óxido de polipropileno, es decir que parten de un propilenglicol o de un polipropilenglicol que, en primer lugar, se hace reaccionar con una cantidad adicional de óxido de propileno y a continuación con óxido de etileno. El contenido de los copolímeros bloque en óxido de etileno se encuentra situado, de manera usual, entre un 10 y un 90% en peso.

Los copolímeros bloque a base de alcoholes polivalentes presentan, en general, pesos moleculares medios M_n comprendidos entre 1.000 y 20.000, de manera preferente comprendidos entre 1.000 y 15.000.

Tales copolímeros bloque de óxidos de alquileo son conocidos y pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo bajo los nombres Tetronic® y Pluronic® (BASF).

Como ejemplos de agentes tensioactivos, aniónicos, solubles en agua, especialmente adecuados como componente (B), pueden citarse los aditivos a base de polímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (B2), los aditivos a base de poliuretanos (B3), los aditivos a base de ésteres ácidos del ácido fosfórico, del ácido fosfónico, del ácido sulfúrico y/o del ácido sulfónico de los poliéteres que han sido citados precedentemente (B4) y los aditivos a base de productos de policondensación de ácidos sulfónicos aromáticos y de formaldehído (B5).

Evidentemente, también pueden ser empleadas mezclas de varios aditivos (B), es decir que pueden emplearse tanto mezclas de diversos aditivos no iónicos así como, también, mezclas de diversos aditivos aniónicos así como mezclas de aditivos no iónicos y de aditivos aniónicos.

Como aditivos tensioactivos, solubles en agua, aniónicos, a base de polímeros de ácidos carboxílicos insaturados (B2) son adecuados, de manera especial, los aditivos elegidos entre el grupo de los homopolímeros y de los copolímeros de los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados y/o de los ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, que no pueden contener incorporados por polimerización de manera adicional monómeros vinílicos, que contengan función ácida, los productos de alcoxilación de estos homopolímeros y copolímeros y de las sales de estos homopolímeros y copolímeros y sus productos de alcoxilación.

Como ejemplos de monómeros que contienen grupos carboxilo y de los monómeros vinílicos pueden citarse:

- el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido crotonico;
- el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico, los monoésteres del ácido maleico, las monoamidas del ácido maleico, los productos de reacción del ácido maleico con diaminas, que pueden ser oxidados para dar derivados que contengan grupos de óxido de amina, y el ácido fumárico, siendo preferentes el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico y las monoamidas del ácido maleico;

ES 2 330 256 T3

- los hidrocarburos vinilaromáticos, tales como el estireno, el metilestireno y el viniltolueno; el etileno, el propileno, el isobuteno, el diisobuteno y el butadieno; los viniléteres, tal como el polietilenglicolmonoviniléter; los ésteres de vinilo de los ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, tales como el acetato de vinilo y el propionato de vinilo; los ésteres de alquilo y los ésteres de arilo de los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, especialmente los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico, tales como el (met)acrilato de metilo, de etilo, de propilo, de isopropilo, de butilo, de pentilo, de hexilo, de 2-etilhexilo, de nonilo, de laurilo y de hidroxietilo así como el (met)acrilato de fenilo, de naftilo y de bencilo; los ésteres de dialquilo de los ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como el maleinato y el fumarato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo, de diisopropilo, de dibutilo, de dipentilo, de dihexilo, de di-2-etilhexilo, de dinonilo, de dilaurilo y de di-2-hidroxietilo; la vinilpirrolidona; el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, así como el estireno, el isobuteno, el diisobuteno, los ésteres del ácido acrílico y los monoviniléteres de polietilenglicol.

Como ejemplos de homopolímeros preferentes, constituidos por estos monómeros, deben citarse de manera especial los ácidos poliacrílicos.

Los copolímeros de los monómeros citados pueden estar constituidos por dos o por varios monómeros, de manera especial por tres monómeros diferentes. Pueden estar presentes copolímeros estadísticos, copolímeros alternantes, copolímeros bloque y copolímeros de injerto. A título de copolímeros preferentes deben citarse los copolímeros de estireno/ácido acrílico, de ácido acrílico/ácido maleico, de ácido acrílico/ácido metacrílico, de butadieno/ácido acrílico, de isobuteno/ácido maleico, de diisobuteno/ácido maleico y de estireno/ácido maleico que pueden contener respectivamente como componentes monómeros adicionales ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido maleico.

De manera preferente, los grupos carboxilo de los homopolímeros y de los copolímeros no alcohilados se encuentra, al menos en parte, en forma de sal con objeto de garantizar la solubilidad en agua. A título de ejemplo son adecuadas las sales de los metales alcalinos, tales como las sales de sodio y de potasio, y las sales de amonio.

De manera usual, los aditivos polímeros (B2), no alcohilados, presentan pesos moleculares medios M_w comprendidos entre 900 y 250.000. Los intervalos especialmente adecuados de los pesos moleculares para los polímeros individuales dependen, de manera natural, de su composición. A continuación se indican a título de ejemplo pesos moleculares de diversos polímeros: ácidos poliacrílicos: M_w entre 900 y 250.000; copolímeros de estireno/ácido acrílico: M_w entre 1.000 y 50.000; copolímeros de ácido acrílico/ácido metacrílico: M_w entre 1.000 y 250.000; copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico: M_w entre 2.000 y 70.000.

Además de estos homopolímeros y de estos copolímeros, propiamente dichos, tienen un interés especial también sus productos de alcohilación como aditivos (B2).

Entre éstos deben entenderse, de conformidad con la invención, ante todo, los polímeros esterificados con poliéteralcoholes en parte hasta (en tanto en cuanto esto sea posible) por completo. Por regla general el grado de esterificación de estos polímeros está comprendido entre un 30 y un 80% en moles.

Para la esterificación son adecuados, de manera especial, los propios poliéteralcoholes, preferentemente los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles, así como sus derivados cerrados con grupos extremos por uno de los lados, ante todo los correspondientes monoéteres, tales como los monoariléteres, por ejemplo el monofeniléter y, de manera especial, los mono-alquiléteres con 1 hasta 26 átomos de carbono, por ejemplo los etilenglicoles y los propilenglicoles esterificados con alcoholes grasos, y las poliéteraminas, que pueden obtenerse, por ejemplo, por medio de la transformación de un grupo OH terminal de los correspondientes poliéteralcoholes o por medio de una poliadición de óxidos de alquileo sobre aminas alifáticas, preferentemente primarias. En este caso, son preferentes los polietilenglicoles, los polietilenglicolmonoéteres y las poliéteraminas. Los pesos moleculares medios M_n de los poliéteralcoholes empleados y de sus derivados se encuentran, usualmente, entre 200 y 10.000.

Las propiedades tensioactivas de los aditivos (B2) pueden ser ajustadas de manera específica por medio del control de la relación entre los grupos polares y los grupos no polares.

Tales aditivos tensioactivos, aniónicos (B2) son igualmente conocidos y pueden ser adquiridos en el comercio por ejemplo con los nombres Sokalan® (BASF), Joncryl® (Johnson Polymer), Alcosperse® (Alco), Geroon® (Rhodia), Good-Rite® (Goodrich), Neoresin® (Avecia), Orotan® y Morez® (Rohm & Haas), Disperbyk® (Byk) así como Tegospers® (Goldschmidt).

Las preparaciones de pigmentos de conformidad con la invención pueden contener otros aditivos a base de poliuretano (B3) a título de aditivos tensioactivos, aniónicos.

De conformidad con la invención, en este caso se entenderá por el concepto de poliuretano, no solamente el producto puro de la conversión de los isocianatos polivalentes (B3a) con compuestos orgánicos, que contengan grupos hidroxilo reactivos con el isocianato (B3a), sino también aquellos productos de reacción que estén funcionalizados adicionalmente por medio de la adición de otros compuestos reactivos con el isocianato, por ejemplo de ácidos carboxílicos que porten grupos amino primarios o secundarios.

ES 2 330 256 T3

Estos aditivos se caracterizan, frente a los otros aditivos tensioactivos, por su baja conductividad iónica y por su valor neutro del pH.

Como isocianatos polivalentes (B3a), para la obtención de los aditivos (B3), son adecuados, de manera especial, los diisocianatos, sin embargo pueden ser empleados también compuestos con tres o con cuatro grupos isocianato. Pueden emplearse tanto los isocianatos aromáticos así como, también, los isocianatos alifáticos.

Como ejemplos de los diisocianatos y de los triisocianatos preferentes pueden citarse: el 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), el 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), el para-xilendiisocianato, el 1,4-diisocianatobenceno, el tetrametilxilendiisocianato (TMXDI), el 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI) y el triisocianatotolueno así como la isoforonadiisocianato (IPDI), el 2-butil-2-etilpentametildiisocianato, el tetrametilendiisocianato, el hexametildiisocianato, el dodecametilendiisocianato, el 2,2-bis(4-isocianatociclohexil)propano, el trimetilhexanodiisocianato, el 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, el 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato y el 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato; el 2,4'-metilbis(ciclohexil)diisocianato, el cis-ciclohexano-1,4-diisocianato, el trans-ciclohexano-1,4-diisocianato y el 4-metilciclohexano-1,3-diisocianato (H-TDI).

Evidentemente, también pueden emplearse mezclas de isocianatos (B3a). De manera ejemplificativa pueden citarse en este caso: las mezclas de isómeros estructurales del 2,4-toluidiisocianato y del triisocianatotolueno, por ejemplo las mezclas constituidas por un 80% en moles de 2,4-toluidiisocianato y por un 20% en moles de 2,6-toluidiisocianato; las mezclas constituidas por cis-ciclohexano-1,4-diisocianato y por trans-ciclohexano-1,4-diisocianato; las mezclas de 2,4-toluidiisocianato o de 2,6-toluidiisocianato con diisocianatos alifáticos, tal como el hexametildiisocianato y el isoforonadiisocianato.

Como compuestos orgánicos reactivos con el isocianato (B3b) son adecuados, de manera preferente, aquellos compuestos con, al menos, dos grupos hidroxilo reactivos con el isocianato por molécula. Sin embargo como compuesto (B3b) son adecuados también aquellos compuestos que presenten únicamente un grupo hidroxilo reactivo con el isocianato por molécula. Estos compuestos monofuncionalizados pueden reemplazar en parte o por completo a los compuestos que contienen al menos dos grupos hidroxilo reactivos con el isocianato por molécula, a la hora de la reacción con el poliisocianato (B3a).

A continuación se indican ejemplos de compuestos reactivos con el isocianato, especialmente preferentes (B3b) con al menos dos grupos hidroxilo reactivos con el isocianato por molécula.

En este caso, se trata de poliéterdioles, de poliésterdioles, de poliésterdioles a base de lactona, de dioles y de trioles con hasta 12 átomos de carbono inclusive, de ácidos dihidroxicarboxílicos, de ácidos dihidroxisulfónicos, de ácidos dihidroxifosfónicos, de policarbonatodioles, de polihidroxioléfinas y de polisiloxanos con, en promedio, al menos dos grupos hidroxilo por molécula.

Los poliéterdioles (B3b) adecuados son, por ejemplo, los homopolímeros y los copolímeros de los óxidos de alquileno con 2 hasta 4 átomos de carbono, tales como el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno, el tetrahidrofurano, el óxido de estireno y/o la epiclorhidrina, que pueden obtenerse en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo de trifluoruro de boro. Por otra parte, los poliéterdioles adecuados pueden ser obtenidos por medio de la (co)polimerización de estos compuestos en presencia de un iniciador con, al menos, dos átomos de hidrógeno ácidos, por ejemplo de agua, de etilenglicol, de tioglicol, de mercaptoetanol, de 1,3-propanodiol, de 1,4-butanodiol, de 1,6-hexanodiol, de 1,12-dodecanodiol, de etilendiamina, de anilina o de 1,2-di-(4-hidroxifenil)propano.

Ejemplos de poliéterdioles (B3b), especialmente adecuados, son el polietilenglicol, el polipropilenglicol, el polibutilenglicol y el politetrahidrofurano así como los copolímeros de los mismos.

El peso molecular M_n de los poliéterdioles está comprendido, de manera preferente, entre 250 y 5.000, de manera especialmente preferente está comprendido entre 500 y 2.500.

Los poliésterdioles (hidroxipoliésteres) adecuados como compuesto (B3b) reactivos con el isocianato, son conocidos en general.

Los poliésterdioles (B3b) preferentes son los productos de reacción de dioles con ácidos dicarboxílicos o sus derivados reactivos, por ejemplo los anhídridos o los ésteres de dimetilo.

Como ácidos dicarboxílicos son adecuados los ácidos dicarboxílicos saturados y no saturados, alifáticos así como aromáticos, que pueden portar substituyentes adicionales, tal como halógeno. Los ácidos dicarboxílicos alifáticos preferentes son los ácidos α,ω -dicarboxílicos saturados, no ramificados, que contienen desde 3 hasta 22, ante todo que contienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono.

Ejemplos de los ácidos dicarboxílicos, especialmente adecuados, son: el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el anhídrido del ácido ftálico, el anhídrido del ácido tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido hexahidroftálico, el anhídrido

ES 2 330 256 T3

del ácido tetracloroftálico, el anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, el ácido tereftálico, el éster de dimetilo del ácido tereftálico y el éster de dimetilo del ácido isoftálico.

Como dioles son adecuados, de manera especial, los dioles saturados e insaturados, alifáticos y cicloalifáticos. Los α,ω -dioles alifáticos especialmente preferentes no están ramificados y presentan desde 2 hasta 12, de manera especial desde 2 hasta 8, ante todo desde 2 hasta 4 átomos de carbono. Los dioles cicloalifáticos preferentes se derivan del ciclohexano.

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

El peso molecular M_n de los poliésterdioles se encuentra comprendido, de manera preferente, entre 300 y 5.000.

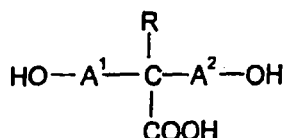
Los poliésterdioles a base de lactona, que son adecuados como compuesto (B3b) reactivo con el isocianato, están basados de manera especial en los ácidos ω -hidroxicarboxílicos alifáticos, saturados, no ramificados, con 4 hasta 22, de manera preferente con 4 hasta 8 átomos de carbono. Así mismo son adecuados los ácidos ω -hidroxicarboxílicos ramificados, en los cuales uno o varios grupos $-\text{CH}_2-$ están reemplazados en la cadena alquileo por $-\text{CH}(\text{alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono})-$.

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

Evidentemente, también son adecuados como compuestos (B3b), reactivos con el isocianato, los dioles que han sido citados precedentemente, siendo válida las preferencias de los mismos como precedentemente.

De la misma manera son adecuados como compuestos (B3b), reactivos con el isocianato, los trioles que presenten, de manera especial, entre 3 y 12, ante todo entre 3 y 8 átomos de carbono. El trimetilolpropano constituye un ejemplo de un triol especialmente adecuado.

Los ácidos dihidroxicarboxílicos que son adecuados como compuestos (B3b) reactivos con el isocianato son especialmente adecuados, en particular, los ácidos dihidroxicarboxílicos alifáticos, saturados, que contienen de manera preferente entre 4 y 14 átomos de carbono. Son muy especialmente preferentes los ácidos dihidroxicarboxílicos de la fórmula



en la que A^1 y A^2 son iguales o diferentes y significan restos alquileo con 1 hasta 4 átomos de carbono y R significa hidrógeno o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono.

El ácido dimetilolpropiónico (DMPA) es un ejemplo especialmente preferente de estos ácidos dihidroxicarboxílicos.

Por otra parte, son adecuados como compuestos (B3b), reactivos con el isocianato, los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y los ácidos dihidroxifosfónicos, tal como el ácido 2,3-dihidroxipropanofosfónico.

En este caso, el concepto de ácido dihidroxicarboxílico debe abarcar también a aquellos compuestos que contengan más de una función carboxilo (o bien función anhídrido o función éster). Tales compuestos pueden ser obtenidos por medio de la reacción de dihidroxicompuestos con dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos, tales como el dianhídrido del ácido piromelítico o el dianhídrido del ácido ciclopentantetracarboxílico, con la relación molar comprendida entre 2:1 y 1,05:1 en una reacción de poliadición y, de manera preferente, presentan un peso molecular medio M_n comprendido entre 500 y 10.000.

Como ejemplos de policarbonatodioles (B3b) adecuados pueden citarse los productos de reacción de fosgeno con un exceso de dioles, especialmente de α,ω -dioles no ramificados, saturados, alifáticos, con 2 hasta 12, especialmente con 2 hasta 8, ante todo con 2 hasta 4 átomos de carbono.

Las polihidroxiiolefinas, que son adecuadas como compuesto (B3b), reactivo con el isocianato, son, ante todo, las α,ω -dihidroxiiolefinas, siendo preferente el α,ω -dihidroxibutadieno.

ES 2 330 256 T3

Los polisiloxanos, que son adecuados así mismo como compuesto (B3b), reactivo con el isocianato, contienen en promedio, al menos, dos grupos hidroxilo por molécula. Los polisiloxanos especialmente adecuados presentan, en promedio, entre 5 y 200 átomos de Si (promedio en número) y, ante todo, están substituidos con grupos alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono, de manera especial están substituidos con grupos metilo.

Como ejemplos de los compuestos (B3b), reactivos con el isocianato, que únicamente presentan un grupo hidroxilo reactivo con el isocianato, pueden citarse, de manera especial, los ácidos monohidroxicarboxílicos y los ácidos monohidroxisulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos.

Los aditivos a base de poliuretano (B3) se obtienen por medio de la reacción de los compuestos (B3a) y (B3b), encontrándose la relación molar entre (B3a) a (B3b), por regla general, entre 2:1 y 1:1, de manera preferente entre 1,2:1 y 1:1,2.

En este caso, es posible aportar, además de los compuestos (B3b), reactivos con el isocianato, que han sido citados precedentemente, otros compuestos con grupos reactivos con el isocianato, por ejemplo los ditioles, los tioalcoholes, tal como el bioetanol, los aminoalcoholes, tales como la etanolamina y la N-metiletanolamina, o las diaminas, tal como la etilendiamina y preparar, de este modo, poliuretanos que porten, además de los grupos uretano, también grupos de isocianurato, grupos de alofanato, grupos de urea, grupos de biuret, grupos de uretodiona o grupos de carbodiimida. Otros ejemplos de tales compuestos reactivos con el isocianato son los ácidos carboxílicos y los ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que porten, al menos, dos grupos amino primarios y/o secundarios.

Evidentemente, también pueden ser aportados los correspondientes compuestos que presenten únicamente un grupo reactivo con el isocianato, por ejemplo los monoalcoholes, las monoaminas primarias y secundarias, los ácidos monoaminocarboxílicos y los ácidos monoaminosulfónicos y los mercaptanos. Las cantidades empleadas usuales toman valores en este caso de hasta un 10% en moles inclusive, con relación a (B3a).

De manera preferente, los grupos carboxilo de los productos de la reacción (B3) se encuentran, al menos en parte, en forma de sal con objeto de garantizar la solubilidad en agua. Son adecuadas, por ejemplo, las sales de los metales alcalinos, tales como las sales de sodio y de potasio y las sales de amonio.

De manera usual, los aditivos (B3) presentan un peso molecular medio M_w comprendido entre 500 y 250.000.

Las propiedades tensioactivas de los aditivos (B3) pueden ajustarse específicamente por medio del control de la relación entre los grupos polares y los grupos no polares.

Tales aditivos (B3) tensioactivos, aniónicos, son conocidos y pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo bajo el nombre Borch® GEN SN95 (Borchers).

Los aditivos tensioactivos, aniónicos, solubles en agua, a base de ésteres ácidos de los ácidos fosfórico, fosfónico, sulfúrico y/o sulfónico de poliéteres (B4) están basados, de manera especial, en los productos de reacción de los poliéteres (B1) que han sido indicados precedentemente, con el ácido fosfórico, con el pentóxido de fósforo y con el ácido fosfónico o bien con el ácido sulfúrico y con el ácido sulfónico. En este caso, los poliéteres se transforman en los correspondientes monoésteres o diésteres del ácido fosfórico y en los ésteres del ácido fosfónico o bien en los monoésteres del ácido sulfúrico y en los ésteres del ácido sulfónico. Estos ésteres ácidos se presentan, de manera preferente, en forma de sales solubles en agua, de manera especial en forma de sales de metales alcalinos, ante todo en forma de sales de sodio y en forma de sales de amonio, sin embargo pueden ser empleados también en forma de los ácidos libres.

Los fosfatos y los fosfonatos preferentes se derivan ante todo de los alcoholes grasos y de los oxoalcoholes, de los alquilfenoles, de las aminas grasas, de los ácidos grasos y de los ácidos resínicos, alcoxilados, especialmente etoxilados, de manera preferente los sulfatos y los sulfonatos están basados de manera especial en alcoholes grasos, en alquilfenoles y en aminas, alcoxilados, ante todo etoxilados, también en aminas polivalentes tales como la hexametilendiamina.

Tales aditivos tensioactivos, aniónicos, son conocidos y pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo bajo los nombres Nekal® (BASF), Tamol® (BASF), Crodafos® (Croda), Rhodafac® (Rhodia), Maphos® (BASF), Texapon® (Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprophor® (Rhodia) y Lutensit® (BASF).

Como aditivos tensioactivos, aniónicos, a base de productos de policondensación de ácidos sulfónicos aromáticos y de formaldehído (B5) son adecuados, de manera especial, los condensados de ácido naftalinsulfónico/formaldehído, que se emplean así mismo de manera preferente en forma de sal, de manera especial en forma de sal sódica.

Los productos de policondensación (B5) presentan, de manera usual, pesos moleculares medios M_w comprendidos entre 4.000 y 15.000.

Tales aditivos tensioactivos, aniónicos, son igualmente conocidos y pueden ser adquiridos, por ejemplo, bajo el nombre Tamol® (BASF).

ES 2 330 256 T3

La composición de las preparaciones de pigmentos, a ser empleadas de conformidad con la invención, puede elegirse de manera arbitraria. Cuando quiera conseguirse una preparación de pigmento con un contenido en pigmento especialmente elevado situado en el intervalo comprendido entre un 70 y un 90% en peso, se emplearán ventajosamente los aditivos (B1) hasta (B4) o sus mezclas a modo de componente (B). Las preparaciones de pigmento, que se redispersan de una manera especialmente fácil y rápida en contacto con el agua, pueden ser obtenidas, por ejemplo, por medio del empleo de un 50 hasta un 70% en peso de aditivo (B), de manera especial del aditivo (B5), y de una proporción en pigmento correspondientemente más baja.

Las preparaciones de pigmento, a ser empleadas de conformidad con la invención, pueden ser obtenidas sometándose a un desmenuzado en húmedo al pigmento, preferentemente ya acabado, es decir que presente la forma y el tamaño deseado para las partículas, en primer lugar para efectuar la desaglomeración, por ejemplo pueden ser sometidas a una molienda en húmedo en un molino de bolas con agitador, en presencia de, al menos, una cantidad parcial, preferentemente en presencia de la cantidad total, del aditivo (B) y, a continuación, se somete a un secado, por ejemplo a una granulación por pulverización, a un secado en lecho fluidificado, a un secado por pulverización, a un secado en un secadero de paletas o a una concentración por evaporación y, a continuación, se somete a una desintegración.

Las preparaciones de pigmentos, a ser empleadas de conformidad con la invención, son adecuadas de una manera excelente para colorear las partículas de celulosa empleadas en los materiales compuestos de celulosa/polímero. Las partículas pueden estar constituidas en este caso por todos los tipos de celulosa que se presentan en la naturaleza y pueden estar desde finamente divididas hasta groseramente divididas. Como ejemplos preferentes de estos materiales pueden citarse las virutas de madera, las fibras de madera y el polvo de madera.

Las partículas de celulosa pueden ser coloreadas en diversos estadios de la fabricación. De este modo, pueden colorearse los recortes, que sirven como material de partida, pero, sin embargo, las partículas de celulosa pueden ser coloreadas también sólo después de su acabado, preferentemente en estado húmedo.

Esto se describe con mayor detalle tomándose como ejemplo las fibras de madera. Además de la coloración de los recortes, que sirven como material de partida, en la que se aportan pequeñas cantidades de agua, cuando estos recortes no estén suficientemente húmedos, es posible así mismo poner en contacto con las preparaciones de pigmentos a las fibras de madera húmedas, que se obtienen tras la desintegración por medio de una cocción y de una molienda. Las preparaciones de pigmentos pueden aplicarse sobre las fibras de madera en este caso, en caso deseado, junto con otros agentes auxiliares para la fabricación del material compuesto.

Las partículas coloreadas de celulosa pueden mezclarse a continuación con el polímero matriz, como es usual en el caso de la fabricación de los materiales compuestos de celulosa/polímero, y pueden extrudirse conjuntamente.

Cuando la matriz polímera deba ser coloreada también, esto podrá llevarse a cabo de manera sencilla por medio de la introducción en el proceso de extrusión de una cantidad adicional de la preparación de pigmento de conformidad con la invención o de concentrados de pigmento que contengan polímero, conocidos en general, que se denominan mezclas madre.

REIVINDICACIONES

1. Empleo de preparaciones sólidas de pigmentos, que contienen como componentes esenciales

(A) desde un 30 hasta un 90% en peso al menos de un pigmento y

(B) desde un 10 hasta un 70% en peso al menos de un aditivo tensioactivo, soluble en agua, para colorear materiales compuestos de partículas de celulosa/polímero, por coloración de las partículas de celulosa.

2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las preparaciones de pigmentos contienen, como componente (B), al menos, un aditivo tensioactivo, soluble en agua, elegido del grupo constituidos por los aditivos no iónicos a base de poliéteres (B1), de los aditivos aniónicos a base de polímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (B2), de los aditivos aniónicos a base de poliuretanos (B3), de los aditivos aniónicos a base de ésteres ácidos del ácido fosfórico, del ácido fosfónico, del ácido sulfúrico y/o del ácido sulfónico de poliéteres (B4) y de los aditivos aniónicos a base de productos de policondensación de ácidos sulfónicos aromáticos y de formaldehído (B5).

3. Procedimiento para la obtención de materiales compuestos coloreados de partículas de celulosa/polímero, **caracterizado** porque las partículas de celulosa empleadas han sido coloreadas como paso previo a la mezcla con el polímero de matriz, con preparaciones de pigmentos según la reivindicación 1 o 2.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque como partículas de celulosa se emplean virutas de madera, fibras de madera y/o polvos de madera, coloreados.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque se ponen en contacto los recortes de madera, que sirven como material de partida para la obtención de las virutas de madera, de las fibras de madera y de los polvos de madera, con las preparaciones de pigmentos y, en caso dado, con pequeñas cantidades de agua.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las fibras de madera húmedas, que se obtienen por medio de una cocción y de una molienda, se ponen en contacto con las preparaciones de pigmento, en caso deseado junto con otros productos auxiliares para la fabricación de los materiales compuestos.

7. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque se colorea adicionalmente la matriz polímera.

8. Materiales compuestos de partículas de celulosa/polímero, que están coloreados con preparaciones de pigmentos según la reivindicación 1 o 2.