

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 579**

51 Int. Cl.:

C09B 67/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 1/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2010 E 10194473 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2415841**

54 Título: **Composiciones de colorantes y métodos de producción de las mismas**

30 Prioridad:

25.07.2010 IL 20720710

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

20.11.2015

73 Titular/es:

KAFRIT INDUSTRIES (1993) LTD. (100.0%)

Kibbutz Kfar Aza

85142 M.P. Negev, IL

72 Inventor/es:

COHEN, YOAV

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 551 579 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

Composiciones de colorantes y métodos de producción de las mismas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general al campo de aditivos de polímeros, y más en particular, a métodos para modificar resinas plásticas y a concentrados líquidos usados en dichos métodos. La invención se refiere en especial a concentrados de colorantes líquidos o aditivos y al uso de dichos concentrados en la coloración o modificación de plásticos.

Antecedentes de la invención

10 Tradicionalmente, los plásticos se han coloreado por combinación en tambor del plástico con un colorante sólido o concentrado de aditivo, tal como un pigmento en polvo. Después, el material combinado se alimenta a una extrusora o máquina de moldeo donde la resina y el colorante son plastificados y el colorante se incorpora en el plástico fundido.

15 Sin embargo, este método puede tener una serie de inconvenientes. En muchos casos, un colorante o aditivo sólido no se mezcla uniformemente con el plástico, o no se dispersa uniformemente durante el moldeo. Además, los colorantes en polvo a menudo se separan del plástico durante la manipulación previa al moldeo debido a tamaños de partículas grandes o diferencias de gravedad específica.

20 A finales de la década de 1950, se desarrollaron concentrados sólidos que comprendían pigmentos/aditivos en polvo y resina plástica como vehículo. Los ingredientes después se mezclaban bien entre sí y se procesaban en una extrusora para fabricar pelets coloreados. Estos pelets coloreados después se usaban como colorantes para plásticos añadiéndolos a una mezcla plastificada como un concentrado modificador del color.

25 Sin embargo, este método tiene sus propios inconvenientes. Cuando los pigmentos/aditivos y la resina se mezclaban durante el procedimiento de extrusión, se encontró que era difícil mezclar adecuadamente los concentrados con el plástico primario para lograr un producto plástico coloreado homogéneo. Además, se encontró que se necesitaba usar una resina, que estaba dentro del concentrado, que era adecuada para la mezcla homogénea con el material plástico primario. Esto significa que se estaban produciendo numerosos concentrados diferentes, siendo cada uno compatible con una familia de plásticos de la cual se había tomado la resina plástica específica del concentrado de color.

30 En los últimos años, en un esfuerzo de superar las desventajas de los colorantes sólidos tradicionales, se han desarrollado concentrados de color líquidos. Los concentrados de color líquidos son dispersiones de un colorante en un vehículo. Siendo líquidos, estos concentrados de colorantes se pueden dosificar con precisión directamente en máquinas de moldeo o extrusoras mediante sistemas de dosificación en línea, que ayudan a superar muchas de las desventajas de los colorantes sólidos. Se han usado para colorear resinas termoplásticas tales como polipropileno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliestireno, poli(tereftalato de etileno) (PET) y similares. Sin embargo, los concentrados de color líquidos necesitaban un porcentaje alto de pigmento, típicamente más de 35%, con el fin de ser eficaces y el vehículo líquido estaba limitado en la compatibilidad con las resinas plásticas.

35 Se han desarrollado algunas técnicas de la técnica anterior con el fin de lograr concentrados de colorantes líquidos uniformes y eficaces. Una técnica de la técnica anterior requiere que los vehículos para los concentrados de color líquidos estén basados principalmente en tensioactivos y agentes humectantes caros. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 3.956.008 y 4.167.503 describen colorantes que tienen vehículos basados en tensioactivos que proporcionan medios de dispersión del pigmento. Aunque los vehículos basados en tensioactivos en general se comportan satisfactoriamente, están sujetos a varios inconvenientes. Primero, los agentes tensioactivos usados como dispersantes son caros, lo cual puede sumarse significativamente al coste de colorear o modificar resinas termoplásticas. Segundo, puesto que los tensioactivos usados en los vehículos son de naturaleza polar e higroscópica, los concentrados de color líquidos a menudo son incompatibles con algunos plásticos. Esta incompatibilidad puede producir mezcla mala en la máquina de moldeo o extrusora, dando como resultado color no uniforme, tal como manchas de colorante o vetas de colorante. Tercero, los vehículos basados en tensioactivos a menudo son responsables de una disminución en la producción debido a la lubricación del equipamiento de conformación, en especial con cargas altas de colorante. Por ejemplo, a la extrusión de PET normalmente le afectan de forma adversa los concentrados de colorantes líquidos convencionales por el "deslizamiento del tornillo" en la máquina de moldeo o extrusora.

40 Un problema adicional encontrado con los vehículos basados en tensioactivos ocurre en la extrusión de polipropileno orientado monoaxialmente. Se produce un fenómeno conocido como "arrastre de agua" cuando tensioactivos incompatibles se mueven a la superficie del plástico y, siendo hidrófilos, tienden a contener agua. Esto da como resultado que una cantidad de agua inaceptable sea llevada desde el baño de agua de enfriamiento al equipamiento de recogida. Se produce otro problema conocido como exudación cuando vehículos incompatibles exudan, o salen a la superficie del plástico moldeado.

Finalmente, puesto que el colorante y la carga inerte tal como sílice de combustión, en general se usan para controlar la viscosidad, esto da lugar a un concentrado que es tixotrópico, es decir, uno que forma un gel que debe romperse antes de que pueda fluir.

5 Una segunda técnica de la técnica anterior desarrollada para lograr dispersiones de colorantes uniformes y estables en el almacenamiento, implica el uso de vehículos no basados principalmente en tensioactivos. Esta técnica se centra en la tixotropía para mantener una dispersión estable del colorante o aditivo. Como se ha indicado antes, un concentrado tixotrópico es uno que no fluirá fácilmente con la gravedad, pero que se reduce a muy baja viscosidad cuando se agita o con otra aplicación de cizalladura.

10 Las patentes de EE.UU. nº 4.341.565 y 4.444.714 describen colorantes geles líquidos estables que comprenden una suspensión de pigmentos orgánicos en un vehículo líquido que es un plastificante y que gelifica mediante una arcilla organófila, de red expansora, que se somete a intercambio iónico con iones alquilamonio. El gel se modifica por adición de determinadas hidroxialquil-aminas grasas o compuestos cuaternarios grasos de imidazolinio.

15 Las patentes de EE.UU. nº 4.571.416 y 4.624.983 describen concentrados de color y aditivos líquidos que son dispersiones de un colorante y/u otro aditivo en un vehículo no basado en tensioactivo. El vehículo incluye un polímero de adición de bajo peso molecular y un disolvente esencialmente no volátil para el polímero de adición de bajo peso molecular. El vehículo puede contener también un ayudante de dispersión, tal como ácido oleico, en especial cuando el colorante es un pigmento inorgánico.

20 Sin embargo, los concentrados de colorante tixotrópicos no basados en tensioactivo también tienen ciertas limitaciones. Por ejemplo, los concentrados tixotrópicos debido a su alta viscosidad inicial pueden no fluir uniformemente en un recipiente a la entrada de la bomba y por lo tanto, a menudo no son bombeables fácilmente para la dosificación de una cantidad dada del concentrado de colorante en una extrusora o máquina de moldeo.

25 La patente de EE.UU. nº 4.188.236 se dirige a la producción de una composición de pigmento no en polvo, poniendo en contacto una dispersión acuosa de un pigmento orgánico con (a) una solución o dispersión de un derivado de ácido resínico soluble en medio alcalino; (b) un éster de sorbitán; y (c) un vehículo orgánico insoluble en agua que tiene un punto de fusión inferior a 100°C, a una temperatura por encima del punto de fusión tanto del éster de sorbitán como del vehículo orgánico.

30 La patente de EE.UU. nº 4.415.705 se dirige a concentrados de pigmentos con alto contenido en sólidos, que contienen un agente dispersante formado haciendo reaccionar una poli(alquilen inferior)imina con un poliéster que comprende el producto de reacción de ácido hidroxiesteárico, o su oligómero, con colofonias de aceite de resina. La patente describe un concentrado de pigmento negro que incluye aproximadamente 4,8 partes en peso de un éster de colofonia con pentaeritritol modificado con maleico, que se describe que tiene una viscosidad Brookfield de 282 Poise inicialmente y 368 Poise después de tres días de envejecimiento. Se describe que el concentrado fluye fácilmente por gravedad y se puede manipular mediante bombas usadas habitualmente en la técnica.

35 La patente de EE.UU. nº 5.308.395 se dirige al uso de determinados materiales de colofonia con una pequeña adición de tensioactivos. Sin embargo, con el fin de colorear plásticos de forma eficaz y uniforme se requiere un porcentaje alto de pigmento/aditivo y una dilución relativamente alta. Además, la composición descrita no es compatible con todas las resinas plásticas.

La patente de EE.UU. nº 7.300.512 describe un procedimiento de dispersión de al menos un pigmento en un vehículo tal como aceite de ricino o una cera vegetal tal como ceras de glicéridos y aceite de palma.

40 Por lo tanto, los concentrados de color líquidos de la técnica anterior disponibles hasta la fecha, han sido en gran medida ineficaces, caros y no totalmente satisfactorios desde el punto de vista de lograr uniformidad del color. Por consiguiente, siguen siendo necesarios concentrados de colorante/aditivo líquidos que sean: (1) rentables; (2) compatibles con una amplia variedad de resinas termoplásticas comerciales; (3) adecuados para usar en equipamiento de dosificación en línea y mezclado convencional; y (4) que tengan buena estabilidad en anaquel y uniformidad.

45 Por lo tanto, todavía es necesario desarrollar nuevos materiales colorantes comestibles, que sean baratos y tengan compatibilidad con un amplio espectro de plásticos.

Resumen de la invención

50 Un objeto de algunos aspectos de la presente invención es proporcionar concentrados de colorantes líquidos que sean: (1) rentables; (2) compatibles con una amplia variedad de resinas termoplásticas comerciales; (3) adecuados para usar en equipamiento de dosificación en línea y mezclado convencional; y (4) que tenga una buena estabilidad en anaquel y uniformidad.

La composición concentrada de colorante líquida es como se cita en la reivindicación 1.

La invención se refiere a concentrados líquidos que son estables en el almacenamiento, compatibles con la mayoría

de las resinas plásticas, permiten un porcentaje de dilución bajo, son de bajo coste y están hechos con materiales “comestibles” naturales que son como se citan en la reivindicación 1.

5 Los concentrados de color líquidos de la presente invención tienen un cuerpo o consistencia, que les permite fluir fácilmente y ser introducidos fácilmente en equipamiento de procesamiento. Los concentrados de color líquidos de la presente invención también se caracterizan por la viscosidad uniforme, baja dilución y porcentaje de uso de pigmento sustancialmente bajo.

Por lo tanto, según una realización de la presente invención se proporciona una composición concentrada de colorante líquido que incluye:

(i) un vehículo basado en aceite natural, que incluye:

10 (a) al menos 35 por ciento en peso del vehículo que incluye al menos un aceite vegetal; y

(b) al menos 1,0 por ciento en peso del concentrado total que incluye al menos una sal; y

(ii) al menos un colorante.

Adicionalmente, según una realización de la presente invención, la composición es líquida en un intervalo de temperatura de 4 a 40°C.

15 Además, según una realización de la presente invención, la composición concentrada de colorante incluye hasta 50 por ciento en peso de al menos un colorante.

Además, según una realización de la presente invención, el concentrado está adaptado para fluir fácilmente por gravedad y se caracteriza por una viscosidad a 25°C con una tensión de cizalladura de 0,125 N/cm² (12,5 mil dyn/cm²) de 0,005 a 1,5 Pa.s (de 5 a 1500 centiPoise).

20 Según una realización adicional de la presente invención, el aceite natural es líquido a 25°C.

Además, según una realización de la presente invención, el vehículo está sustancialmente exento de agua.

Aún más, según una realización de la presente invención, la composición concentrada de colorante incluye de 0,5 a 20% en peso de almidón.

25 Adicionalmente, según una realización de la presente invención, el vehículo basado en aceite natural incluye entre 35 y 98% en peso de al menos un aceite natural; y al menos de 1 a 35 por ciento en peso de al menos una sal.

Además, según una realización de la presente invención, la composición concentrada de colorante incluye de 0,5 por ciento a 50% en peso de al menos un colorante.

30 Adicionalmente, según una realización de la presente invención, el al menos un colorante se selecciona del grupo que consiste en dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de hierro, cromato de cinc, sulfuro de cadmio, óxido de cromo, un complejo de silicato de sodio y aluminio, un pigmento ultramarino, escamas metálicas, un pigmento azo, un pigmento diazo, ftalocianina, un pigmento de quinacridona, un pigmento de perileno, isoindolinona, antraquinona, tío-índigo, un colorante disolvente y combinaciones de los mismos.

Por lo tanto, según otra realización de la presente invención, se proporciona un método para formar una composición concentrada de colorante, incluyendo el método;

35 a. combinar un vehículo basado en aceite natural que incluye al menos 40 por ciento en peso del vehículo de al menos un aceite vegetal con al menos 1,0% en peso del vehículo de al menos una sal para obtener una composición de vehículo; y

b. mezclar hasta 50 por ciento en peso de un concentrado que incluye al menos un colorante,

con la composición del vehículo formando de esta forma la composición concentrada de colorante.

40 Adicionalmente, según una realización de la presente invención, la etapa de mezcla induce la reducción de tamaño de las partículas en la composición concentrada de colorante a menos de 10 micrómetros.

Además, según una realización de la presente invención, la etapa de mezcla induce la reducción de tamaño de las partículas en la composición concentrada de colorante a un máximo de 1-5 micrómetros.

45 Asimismo, según una realización de la presente invención, la etapa de mezcla induce la reducción de tamaño de las partículas en la composición concentrada de colorante a un tamaño medio de submicrómetros.

Adicionalmente, según una realización de la presente invención, tanto la etapa de combinación como de mezclado se llevan a cabo en un ciclo en un recipiente.

Adicionalmente, según una realización de la presente invención, la composición concentrada de colorante incluye partículas de colorante de un tamaño medio de partículas en el intervalo de 0 a 1 micrómetros.

Asimismo, según una realización de la presente invención, la composición concentrada de colorante incluye partículas de sal de un tamaño medio de partículas en el intervalo de 1 a 10 micrómetros.

- 5 La presente invención se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción detallada de sus realizaciones preferidas de la misma, consideradas junto con los dibujos.

Breve descripción de los dibujos

La invención ahora se describirá en relación con determinadas realizaciones preferidas, con referencia a las siguientes figuras ilustrativas, de modo que se pueda comprender mejor.

- 10 Con referencia específica ahora a las figuras en detalle, se remarca que las particularidades mostradas son a modo de ejemplo y con el objetivo de ilustrar la descripción de las realizaciones preferidas de la presente invención solo, y se presentan con el fin de proporcionar lo que se cree que es la descripción más útil y fácilmente comprensible de los principios y aspectos conceptuales de la invención. En relación con esto, no se intentan mostrar detalles estructurales de la invención con más detalle de los que es necesario para la comprensión fundamental de la invención, siendo evidente para los expertos en la técnica considerando la descripción con los dibujos, cómo se pueden llevar a la práctica varias formas de la invención.
- 15

En los dibujos:

La figura 1 es un diagrama de flujo simplificado de un método para producir una composición concentrada de colorante según una realización de la presente invención; y

- 20 La figura 2 es un dibujo ilustrativo esquemático simplificado que muestra los productos de las etapas en un método para producir una composición concentrada de colorante, de acuerdo con una realización de la presente invención.

En todas las figuras números de referencia similares identifican piezas similares.

Descripción detallada de la invención

- 25 En la descripción detallada, se exponen numerosos detalles específicos con el fin de proporcionar una comprensión completa de la invención. Sin embargo, los expertos en la técnica entenderán que estas realizaciones específicas y que la presente invención se pueden poner en práctica también en diferentes formas que incorporan las propiedades características de la invención, como se describe y reivindica en la presente memoria.

- 30 Como se usa en la presente memoria, la expresión “aceite vegetal” se pretende en la presente memoria que signifique uno o más materiales lipídicos obtenidos de plantas. Físicamente, los aceites son líquidos a temperatura ambiente y las grasas son sólidas.

Como se usa en la presente memoria, la expresión “aceite natural” se pretende en la presente memoria que signifique uno o más materiales lipídicos derivados de una o más fuentes naturales, incluyendo plantas, animales, algas y microorganismos. Por natural se entiende derivado de la naturaleza, en oposición a sintético.

- 35 Una “dispersión coloidal” se define en la presente memoria como un sistema heterogéneo que está compuesto de una fase dispersa y medio de dispersión. En una dispersión coloidal, se dispersa al menos una sustancia como partículas muy finas en otra sustancia llamada un medio de dispersión.

Una “suspensión coloidal” es una dispersión coloidal en la que la fase dispersa es sólida y el medio de dispersión es líquido.

- 40 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, la suspensión coloidal comprende una emulsión de aceite en aceite como la fase líquida o medio de dispersión.

Por “emulsión de aceite en aceite” se entiende una suspensión de pequeños glóbulos de un aceite en un segundo aceite, con el cual no se mezclará el primero.

Debe entenderse que los términos homogeneización, reducción de tamaño, molienda, se pueden usar de forma intercambiable en la presente memoria.

- 45 Debe entenderse que los términos colorante, tinte y pigmento, se pueden usar de forma intercambiable en la presente memoria.

En uno de sus aspectos, la presente invención se dirige a composiciones concentradas de color líquidas que comprenden:

(I) un vehículo basado en aceite natural que comprende:

(a) al menos 35% en peso de al menos un aceite vegetal; y

(b) al menos una sal; y

(II) al menos un colorante.

En otro de sus aspectos, la presente invención se dirige a composiciones concentradas de color líquidas que comprenden:

Ahora se hace referencia a la figura 1, que es un diagrama de flujo simplificado 100 de un método para producir una composición concentrada de colorante, según una realización de la presente invención. Según esta realización, la producción de la composición concentrada de colorante se lleva a cabo en un recipiente en un modo discontinuo. Sin embargo, no se debe considerar que esto sea limitante y alguna/todas las etapas se pueden realizar en modo continuo, semicontinuo, flujo de pistón y otros modos, como se conoce bien en la técnica.

Se elige un recipiente de un tamaño y geometría adecuados para realizar todas las etapas. Este puede ser un recipiente cilíndrico de acero inoxidable con una camisa de enfriamiento exterior opcional. Se pone en el recipiente al menos un aceite natural, tal como un aceite vegetal, como se describe en la presente memoria, en una etapa preparatoria 102.

Después, se añade al menos un pigmento o aditivo al recipiente en una etapa de adición 104. Según algunas realizaciones, el pigmento/aditivo son partículas sólidas de un diámetro medio de 5-50 micrómetros, o según realizaciones adicionales de 10-15 micrómetros. La relación en peso del aceite al pigmento/aditivo normalmente está en el intervalo de 9:1 a 1,5:1. Según algunas realizaciones, la relación es de 4:1 a 2:1.

Un homogeneizador o emulsionador de dimensiones adecuadas (que típicamente tiene un diámetro de 1 con respecto al diámetro del recipiente de 1,5-4,5) se baja al aceite y se activa. Esta etapa de homogeneización 106 se lleva a cabo durante 5-30 minutos, y a veces durante 2-15 minutos (véanse los ejemplos más adelante). Se forma una primera suspensión coloidal (suspensión coloidal I) en la que los tamaños de partículas de los pigmentos están, según algunas realizaciones, en el intervalo de 10 a 15 micrómetros. Se muestra una ilustración esquemática de la primera suspensión coloidal en la figura 2A más adelante. La temperatura del recipiente se debe mantener a menos de 80°C, en algunos casos. Si es necesario, se puede usar enfriamiento externo mediante agua de enfriamiento en una camisa de enfriamiento, si es necesario.

Sin querer estar ligados por ninguna teoría, esta etapa de homogeneización proporciona tanto cizalladura mecánica como hidráulica, que dispersa las partículas sólidas del o de los pigmentos/aditivos y evita en gran medida su reaglomeración. En algunos casos, el medio de dispersión líquido oleoso puede formar una emulsión de aceite en aceite. En otros casos, el medio de dispersión líquido oleoso puede ser, al menos en parte, una espuma. Una espuma es un sistema de dos fases, similar a una emulsión, en el que la fase dispersa es gas o aire. Adicional o alternativamente, el medio de dispersión líquido oleoso puede ser, al menos en parte, una emulsión de aire en aceite. Esta emulsión de aire en aceite comprende burbujas de aire dispersas en una fase de aceite. Adicional o alternativamente, el medio de dispersión líquido oleoso puede ser, al menos en parte, una emulsión de aceite en aire. Esta emulsión de aceite en aire comprende glóbulos de aceite dispersos en una fase de aire. En algunos casos, la dispersión líquida oleosa puede comprender una combinación de algunos o todos los anteriores.

En una etapa de adición de sal 108, se añade al menos una sal, tal como cloruro sódico, en una relación en peso de 1:15 a 7:15 a la primera suspensión coloidal. Las partículas de sal pueden estar en el intervalo de tamaños de 50-100 micrómetros, por ejemplo (véase la figura 2B en lo sucesivo). El medio de dispersión líquido oleoso en la primera suspensión coloidal puede ser, de acuerdo con algunas realizaciones, una emulsión de aceite en aceite.

En una etapa de molienda/mezclamiento 110, se muelen la sal y la primera suspensión coloidal en el recipiente mediante un molino de cesta, por ejemplo durante 5-100 minutos, y a menudo durante 20-30 minutos a 500-2500 rpm. Según algunas realizaciones, después de 15 minutos, el tamaño de partículas de la sal se reduce a aproximadamente 30-50 micrómetros (figura 2C en lo sucesivo) y el tamaño de partículas del pigmento está en el intervalo de 2-5 micrómetros. Después de aproximadamente 30 minutos de molienda, el tamaño medio de partículas de la sal es aproximadamente 5 micrómetros y el tamaño medio de partículas del pigmento/aditivo es menos de un micrómetro. La segunda suspensión coloidal resultante (suspensión coloidal II) se denomina en la presente memoria una composición concentrada de colorante. La temperatura del recipiente se debe mantener a menos de 150°C. Si es necesario, se puede usar enfriamiento externo mediante agua de enfriamiento en una camisa de enfriamiento, si es necesario.

Sin querer estar ligados por ninguna teoría particular, se cree que la o las sales actúan como un espaciador y previenen en gran medida la reaglomeración de las partículas de pigmento. Adicionalmente, las partículas de sal son duras y abrasivas, potenciando así la reducción del tamaño de partículas de las partículas de pigmento/aditivo. Las propiedades eléctricas de conductividad de las partículas de sal también pueden ayudar a la estabilización de la suspensión coloidal.

Debe entenderse que, en algunos casos, la sal y otros aditivos se pueden añadir al aceite antes de la adición del o

de los pigmentos. El ejemplo anterior no debe considerarse que sea limitante.

Con referencia ahora a la figura 2, que es un dibujo ilustrativo esquemático simplificado que muestra los productos de algunas etapas en un método para producir una composición concentrada de colorante, según una realización de la presente invención.

5 La figura 2A muestra un ejemplo esquemático de la primera suspensión coloidal 200, que resulta de la etapa 106 (figura 1). Un medio de dispersión de aceite 202 comprende partículas de pigmento sólidas dispersas 204, en una distribución de intervalo de partículas de 10-15 micrómetros. El medio de dispersión de aceite puede estar en forma de una emulsión en algunos casos (emulsión de aceite en aceite). El medio de dispersión de aceite 202 puede comprender glóbulos de aceite 206 y aire intersticial ocluido 208. Sin querer estar ligados por ninguna teoría, esto puede estar en el estado de una espuma parcial o completa y/o una emulsión de aceite en aire. Adicional o
10 alternativamente, puede haber burbujas de aire 210 contenidas dentro del aceite intersticial 212, formando al menos en parte una emulsión de aire en aceite, en la que el tamaño de los glóbulos de aceite es 0,1-0,8 micrómetros y las burbujas de aire están por debajo de 0,1 micrómetros.

15 La figura 2B muestra el producto de la etapa 108 (figura 1) que comprende partículas de sal grandes 214 de un intervalo de tamaños de aproximadamente 50-100 micrómetros, partículas de pigmento 204 en una distribución de intervalo de partículas de 10-15 micrómetros en el medio de dispersión de aceite (como se muestra con mayor detalle en el esquema ampliado de la figura 2A en lo que antecede).

20 La figura 2C muestra el producto de la etapa 110 (etapa 1) después de 15 minutos de molienda con partículas de sal 216 de un intervalo de tamaños de aproximadamente 30-50 micrómetros, partículas de pigmento 218 en una distribución de intervalo de partículas de 0-10 micrómetros en un medio de dispersión de aceite 219.

25 La figura 2D muestra el producto (composición concentrada de colorante) de la etapa 110 (figura 1) después de 30 minutos de molienda con partículas de sal 220 de un intervalo de tamaños de aproximadamente 3-8 micrómetros, partículas de pigmento 222 en una distribución de intervalo de partículas de 0-1 micrómetros en un medio de dispersión de aceite 224. El medio de dispersión de aceite 224 después de 30 minutos de molienda, según algunas realizaciones, puede estar más roto que el medio de dispersión de aceite 219, obtenido después de 15 minutos de molienda (figura 2C).

30 Algunas realizaciones de la presente invención se dirigen a composiciones concentradas líquidas de color/aditivo y a vehículos para las mismas. Estas composiciones comprenden, por una parte, pigmentos y aditivos de procesamiento convencionales, y los vehículos están hechos de ingredientes naturales "verdes", que no tienen sustancias volátiles que se evaporen y que normalmente dejarían residuos (por las composiciones de la técnica anterior). La estabilidad química del vehículo y la capacidad para moler los ingredientes a un tamaño de submicrómetros permite el uso de un porcentaje de pigmento/aditivo relativamente bajo, mientras que se mantiene la intensidad colorante y el "cubrimiento".

35 Se proporcionan algunos ejemplos adicionales de los componentes usados en los productos de la presente invención en lo sucesivo.

Vehículo (I) (denominado también en la presente memoria medio de dispersión de aceite)

Aceite vegetal

40 Los aceites vegetales son líquidos a temperatura ambiente, tienen una viscosidad baja y la mayoría tienen una combinación equilibrada de ácidos grasos. Con el fin de mezclar bien las composiciones con las resinas plásticas que contienen diferentes grupos finales, tales como carboxilo e hidroxilo, debe mantenerse un equilibrio en el vehículo entre los ácidos grasos saturados (para temperatura alta y estabilidad frente a la tensión) y ácidos grasos mono y poliinsaturados para la menor viscosidad y flexibilidad. La mayoría de los aceites vegetales comprenden tanto ácidos grasos saturados como insaturados, como aparece en las tablas 1 y 2. La mayoría de los aceites vegetales son relativamente baratos y fáciles de obtener.

45 En algunas realizaciones, es ventajoso usar una combinación de dos o más aceites vegetales para obtener un equilibrio óptimo entre ácidos grasos saturados y monoinsaturados y poliinsaturados.

Tabla 1. Aceites vegetales adecuados y composiciones

	Ácidos grasos saturados	Ácidos grasos monoinsaturados	Ácidos grasos poliinsaturados
Soja	15%	26%	59%
Semilla de algodón	25%	21%	54%
Girasol	12%	23%	65%
Canola	7%	53%	40%
Maíz	17%	24%	59%

Otros ácidos grasos que pueden ser adecuados para aplicar aparecen en la tabla 2.

Semillas		Porcentaje de ácidos grasos en el aceite						
Nombre	Contenido de grasa en la semilla (%)	Poliinsaturados			Monoinsaturado		Saturado	
		LNA 18:3w3 (%)	LA 18:2w6 (%)	LNA+LA w3+w6 (%)	18:1w9 (%)	18:0 (%)	16:0 (%)	Total (%)
cañamo	35	20	60*	80	12	2	6	8
chía	30	30	40	70	-	-	-	-
kukui	30	29	40	69	-	-	-	-
lino	35	58	14	72	19	4	5	9
calabaza	46,7	0-15	42-57	57	34	0	9	9
soja	17,7	7	50	57	26	6	9	15
nuez	60	5	51	56	28	5	11	16
germen de trigo	10,9	5	50	55	25	18	0	18
onagra	17	-	81**	81	11	2	6	8
cártamo	59,5	-	75	75	13	12	-	12
girasol	47,3	-	65	65	23	12	-	12
uva	20	-	71	71	17	12	-	12
maíz	4	-	59	59	24	17	-	17
sésamo	49,1	-	45	45	42	13	-	13
salvado de arroz	10	1	35	36	48	17	-	17
semilla de algodón	40	-	50	50	21	25	-	25
coiza (canola)	30	7	30	37	54***	7	-	7
cacahuete	47,5	-	29	29	47	18	-	18
almendra	54,2	-	17	17	78	5	-	5
oliva	20	-	8	8	75	16	-	16

Semillas		Porcentaje de ácidos grasos en el aceite						
Nombre	Contenido de grasa en la semilla (%)	Poliinsaturados			Monoinsaturado		Saturado	
		LNA 18:3w3 (%)	LA 18:2w6 (%)	LNA+LA w3+w6 (%)	18:1w9 (%)	18:0 (%)	16:0 (%)	Total (%)
aguacate	12	-	10	10	70	20	-	20
coco	35,3	-	3	3	6	0	91	91
pepita de palma	35,3	-	2	2	13	0	85	85
haya	50	-	32	32	54	8	-	8
nuez de brasil	66,9	-	24	24	48	24	-	24
nuez de pecán	71,2	-	20	20	63	7	-	7
pistacho	53,7	-	19	19	65	9	-	9
nogal americano	68,7	-	17	17	68	9	-	9
avellana	62,4	-	16	16	54	5	-	5
nuez de macadamia	71,6	-	10	10	71	12	-	12
anacardo	41,7	-	6	6	70	18	-	18
acederaque	40	1	20	21	41	20	-	20

* Incluye hasta 2% de GLA - ácido gamma-linolénico
** Incluye 9% de GLA
*** Incluye hasta 5% de ácido erúico

Según algunas realizaciones de la presente invención, hasta 98 por ciento y no menos de 20% del vehículo comprende aceites vegetales, como se describe.

Sales

5 Las composiciones de la presente invención incluyen al menos una sal no tóxica, tal como, pero no limitada a cloruro sódico y cloruro potásico.

10 El cloruro sódico (halita) es un cristal natural barato que contiene aniones y cationes en una disposición cuadrada perfecta, cada anión está rodeado de 6 cationes y viceversa, es ópticamente transparente de modo que no interferiría con el rendimiento del pigmento, es muy estable y lo es hasta aproximadamente 800°C, se usa en este colorante líquido como un estabilizante y agente de control de la viscosidad (en general mantendría o reduciría la viscosidad con la mayoría de los pigmentos orgánicos y elevaría la viscosidad con pigmentos inorgánicos). Según algunas realizaciones, las composiciones concentradas de color de la presente invención comprenden como mínimo 1% de sal y hasta 35% de sal.

15 Sin querer estar ligados por ninguna teoría, se cree que la adición de sal a las composiciones colorantes de la presente invención, mejora al menos uno de los siguientes parámetros de la composición: estabilidad, micromezclamiento, vida en anaquel, dispersión en plásticos, control de la viscosidad, espaciado físico dentro de un material plástico; espectro de compatibilidad con plásticos, reducción de reaglomeración de partículas magnéticas dentro del colorante y minimización de la distribución de tamaños de partículas de la composición.

Almidón

20 Se puede usar un almidón en el sistema de vehículo como una ayuda añadida al control de la viscosidad y estabilidad. Sin querer estar ligados por ninguna teoría, se sugiere que a temperatura ambiente, las cadenas de azúcar poliméricas en el almidón se unen a las moléculas de ácido graso del aceite vegetal, previniendo así la separación. Por lo tanto, mantiene la estabilidad del líquido de estas composiciones concentradas sin tixotropía significativa. El almidón es transparente y se cree que ayuda a prevenir que el sistema colorante salga a la superficie de un artículo fabricado que comprende el concentrado. Un almidón preferido es un almidón de patata, aunque también se puede usar el almidón de maíz. Ambos son baratos en forma de polvo o líquido no acuoso.

Colorantes y/o aditivos (II)

30 El término "colorante" se usa a lo largo de esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, para indicar cualquier pigmento orgánico o inorgánico convencional, materia colorante orgánica o negro de carbón. Los expertos en la técnica serán conscientes de los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos y materias colorantes adecuadas útiles en el componente (II) de las composiciones concentradas. Dichos pigmentos se describen, por ejemplo, en Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª edición, vol. 6, pág. 597-617; son ejemplos:

(1) pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de hierro, cromato de cinc, sulfuros de cadmio, óxidos de cromo, complejos de silicato de sodio y aluminio, tales como pigmentos ultramarinos, escamas metálicas, y similares; y

35 (2) tipos orgánicos tales como pigmentos azo y diazo, ftalocianinas, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, isoindolinona, antraquinonas, tio-índigo, colorantes disolventes y similares.

Aunque se usa principalmente en la preparación de concentrados colorantes líquidos, el vehículo (I) también debe ser adecuado para la producción de dispersiones multifuncionales que combinan un colorante con uno o más aditivos convencionales.

40 En otro aspecto, la presente invención se refiere a métodos de coloración o modificación de resinas poliméricas. Los concentrados de colorante líquidos de la invención se añaden a la resina polimérica que se va a colorear o modificar en cantidades de hasta aproximadamente 0,5%, preferiblemente no menos de 0,01% y hasta aproximadamente 3,0%, basado en el peso del concentrado. La cantidad usada se denomina a menudo la "dilución" o la "relación de dilución" y normalmente depende de la intensidad de color deseada o del nivel de aditivo requerido. Además, se pueden usar mezclas de uno o más concentrados para variar el color u otras propiedades de la resina.

45 Una resina polimérica se puede modificar o colorear mediante los concentrados de color líquidos de la presente invención por mezclamiento. Mezclamiento significa que la mezcla se prepara por mezclamiento o volteo simple para así cubrir la resina polimérica en su totalidad sin usar cizalladura mecánica o energía térmica. Por ejemplo, un procedimiento particularmente útil es mezclar la resina polimérica con uno o más concentrados de colorantes usando equipamiento de mezclamiento convencional, tal como una mezcladora de doble cinta, un mezcladora de tambor o una mezcladora lenta planetaria, etc. Los polímeros se pueden mezclar en forma de gránulos, pelets, y/o polvo en una mezcladora de cizalladura lenta.

Un procedimiento preferido para colorear/modificar resinas poliméricas según la invención, usa un sistema dosificador en línea para la incorporación directa del concentrado en una resina polimérica en la extrusora o

máquina de moldeo. Los concentrados de colorantes se pueden añadir en cantidades medidas a la resina polimérica mediante volteo con la resina, o bombeando el concentrado en la garganta de alimentación de una máquina de plásticos o dosificándolo en la corriente de fundido de polímero.

5 Los concentrados de la presente invención se pueden usar para colorear o incorporar aditivos en una amplia variedad de resinas poliméricas y encontrar también aplicación en la modificación de resinas tanto termoplásticas como termoendurecibles. Por ejemplo, los concentrados de color de la invención en general son compatibles con, y se pueden usar con las siguientes resinas: poliolefinas tales como LLDPE, HDPE, LDPE, polipropileno homopolímeros y copolímeros, EVA, etc.; estirénicos, tales como poliestireno cristal, HIPS, MIPS, etc.; resinas de copolímero, mezclas de resina y aleaciones tales como ABS, poli(éter de fenileno) (incluyendo mezclas de PPO tales como NORYL®), diferentes aleaciones de polímeros diseñadas; resinas de poliamida, tales como nailon 6, 6/6, 10 11, 12, copolímeros, terpolímeros, etc.; resinas acrílicas, policarbonatos y otras resinas amorfas; poliésteres, tales como PET, PBT, y otros, tanto termoplásticas como de curado, así como resinas de refuerzo con vidrio, cuarzo, carbono, aramida, o similares, fibras.

15 Los plásticos biodegradables son plásticos que se descompondrán en entornos aerobios (compostaje) y anaerobios (vertedero) naturales. Materiales tales como un biopolímero de polihidroxialcanoato (PHA) son completamente compostables en una instalación de compost industrial. El poli(ácido láctico) (PLA) es otro biopolímero 100% compostable que se puede degradar totalmente a más de 60°C en una instalación de compostaje industrial. Los plásticos completamente biodegradables son más caros, en parte debido a que no se producen de forma tan extensa como para lograr grandes economías de escala.

20 Algunas realizaciones de la presente invención proporcionan composiciones concentradas de colorante biodegradables.

Realizaciones adicionales de la presente invención proporcionan plásticos biodegradables coloreados hechos de al menos un plástico biodegradable en combinación con una composición concentrada de colorante, preparada por un método ilustrado en los ejemplos 1-6 a continuación. La composición concentrada de colorante se proporciona con una dilución de 0,1-3%.

25 una dilución de 0,1-3%.

Ejemplos

Ejemplo 1: coloración de copolímero de polipropileno moldeado

Se preparó un colorante líquido que comprendía: 60,5% de aceite de soja, 22% de halita, 2% de almidón de patata y 15,5% de rojo 170 (pigmento colorante).

30 El aceite se puso en un recipiente de acero inoxidable. Se añadieron la halita y almidón. El recipiente se puso en un molino de cesta, tal como el fabricado por VMA Getzmann que trabaja entre 500-2500 rpm. Los ingredientes del vehículo después se dispersaron durante aproximadamente 2 min usando el molino de cesta. Se añadió el pigmento y se dispersó durante dos minutos adicionales. La cesta se bajó y después el colorante líquido se molió durante 15 minutos para lograr un tamaño de granos de submicrómetros.

35 El colorante líquido resultante se alimentó mediante una bomba peristáltica con una tasa (dilución) de 0,5% de la resina por ciclo.

Ejemplo 2: coloración de tabla de policarbonato de 3,5 mm de grosor. Se preparó un colorante líquido que comprendía: 65% de aceite de semilla de algodón, 27% de halita, 3,5% de almidón, 0,5% de negro de carbón y 4% de amarillo 83.

40 El colorante líquido se preparó de la misma forma que en el ejemplo 1. Después el colorante se alimentó a una extrusora de fundido con una dilución de 0,1%.

Ejemplo 3: coloración de polioximetileno (POM) (moldeado)

Se preparó un colorante líquido que comprendía: 20% de aceite de girasol, 35% de aceite de soja, 25% de cloruro sódico, 5% de almidón de patata, 10% de azul 15:3 y 5% de TiO₂.

45 La preparación se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1. El POM, con una adición de 0,5 del colorante líquido, se puso en un tambor y se volteó durante aproximadamente 3 min. Después, el POM coloreado se puso en la tolva de la máquina de moldeo y se moldeó directamente.

Ejemplo 4: coloración de poliéster insaturado

50 Se preparó un colorante líquido que comprendía: 40% de aceite de semilla de algodón, 30% de sal, 15% de almidón, 10% de TiO₂, 2% de negro de carbón y 3% de azul ultramarino.

El vehículo se preparó según el ejemplo 1, y los pigmentos se añadieron y se molieron juntos en un molino de cesta a 1750 rpm. El colorante se añadió a una preparación de poliéster insaturado y se mezclaron juntos durante

aproximadamente 10 min.

Ejemplo 5: coloración de película de LDPE

Se hizo un colorante que comprendía: 50% de aceite de soja, 10% de halita, 2% de almidón y 38% de TiO₂.

- 5 El concentrado líquido de vehículo se preparó por el mismo método (como en el ejemplo 1) y se alimentó a una extrusora de película mediante una bomba peristáltica en una zona de ventilación de vacío, con una dilución de 2%, para lograr una película totalmente opaca.

Ejemplo 6: coloración de poliamida 6:6 reforzada con 33% de fibras de vidrio largas

Se hizo un colorante que comprendía: 60% de aceite de semilla de algodón, 20% de halita, 5% de almidón y 15% de negro de carbón.

- 10 Todos los ingredientes, salvo el aceite, se pusieron en un recipiente de disolución y se predispersaron. La pasta resultante después se pasó dos veces por un molino de 3 cilindros, y después se volvió a poner en el recipiente de disolución. Se añadió el aceite reservado y el colorante líquido se mezcló bien para formar el colorante. Después, el colorante se alimentó a la máquina de moldeo por inyección mediante una bomba de tornillo con una dilución de 0,6%.

- 15 Con el fin de que los expertos en la técnica pueden llevar a la práctica mejor la invención, los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración y no como limitación. Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes están en peso de la composición total. Todas las temperaturas, si no se especifica, son temperatura ambiente.

- 20 Aunque la invención se ha explicado en relación con sus realizaciones preferidas, debe entenderse que serán evidentes diferentes modificaciones de la misma para los expertos en la técnica tras la lectura de la memoria descriptiva.

Por lo tanto, debe entenderse que la invención descrita en la presente memoria pretende cubrir dichas modificaciones como si estuvieran dentro del alcance reivindicado. Las referencias citadas en la presente memoria enseñan muchos principios que son aplicables a la presente invención.

25

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición concentrada de colorante líquida que comprende:
- (i) un vehículo basado en aceite natural, que comprende:
- (a) al menos 35 por ciento en peso del vehículo que comprende al menos un aceite vegetal; y
- 5 (b) al menos 1,0 por ciento en peso del concentrado total que comprende al menos una sal; y
- (ii) al menos un colorante.
- 2.- Una composición concentrada de colorante líquida según la reivindicación 1, que además comprende al menos un aditivo seleccionado de estabilizantes de UV, absorbentes, antioxidantes, ignífugos, agentes de soplado, agentes antiestáticos, modificadores de impacto, agentes de desmoldeo, materiales de carga/refuerzo y mezclas de los mismos.
- 10 3.- Una composición concentrada de colorante líquida según la reivindicación 1 o 2, que comprende hasta 50 por ciento en peso de dicho al menos un colorante.
- 4.- Una composición concentrada de colorante líquida según la reivindicación 1 o 2, en donde dicha composición concentrada de colorante líquida está adaptada para fluir fácilmente por gravedad, y se caracteriza por una viscosidad a 25°C bajo una tensión de cizalladura de 0,125 N/cm² (12,5 mil dyn/cm²) de 0,005 a 1,5 Pa.s (de 5 a 1500 centiPoise).
- 15 5.- Una composición concentrada de colorante líquida según la reivindicación 1 o 2, en donde dicho vehículo basado en aceite natural carece de agua.
- 6.- Una composición concentrada de colorante líquida según la reivindicación 1 o 2, que comprende de 0,5% a 20% en peso de almidón.
- 20 7.- Una composición concentrada de colorante líquida según la reivindicación 1 o 2, en donde dicho al menos un colorante se selecciona del grupo que consiste en dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de hierro, cromato de cinc, sulfuro de cadmio, óxido de cromo, un complejo de silicato de sodio y aluminio, un pigmento ultramarino, escamas metálicas, un pigmento azo, un pigmento diazo, ftalocianina, un pigmento de quinacridona, un pigmento de perileno, isoindolinona, antraquinona, tio-índigo, un colorante disolvente y combinaciones de los mismos.
- 25 8.- Una composición concentrada de colorante líquida según la reivindicación 1 o 2, en donde la sal incluye al menos una sal no tóxica seleccionada entre cloruro sódico y cloruro potásico.
- 9.- Un método para formar una composición concentrada de colorante líquida, comprendiendo el método;
- a. combinar un vehículo basado en aceite natural que comprende al menos 40 por ciento en peso del vehículo de al menos un aceite vegetal con al menos 1,0% en peso del vehículo de al menos una sal para obtener una composición de vehículo; y
- 30 b. mezclar hasta 50 por ciento en peso de un concentrado que comprende al menos un colorante;
- con la composición del vehículo formando así la composición concentrada de colorante líquida.
- 10.- Un método según la reivindicación 9 que además comprende mezclar hasta 50 por ciento en peso de al menos un aditivo, seleccionándose dicho aditivo de estabilizantes de UV, absorbentes, antioxidantes, ignífugos, agentes de soplado, agentes antiestáticos, modificadores de impacto, agentes de desmoldeo, materiales de carga/refuerzo y mezclas de los mismos.
- 35 11.- Un método según la reivindicación 9 o 10, en donde dicha etapa de mezcla induce la reducción de tamaño de las partículas en dicha composición concentrada de colorante a menos de 10 micrómetros.
- 40 12.- Un método según la reivindicación 9 o 10, en donde dicha etapa de mezcla induce la reducción de tamaño de las partículas en dicha composición concentrada de colorante a un tamaño medio submicrométrico.
- 13.- Un método según la reivindicación 9 o 10, en donde tanto la etapa de combinación como la de mezcla se llevan a cabo en un ciclo en un recipiente.

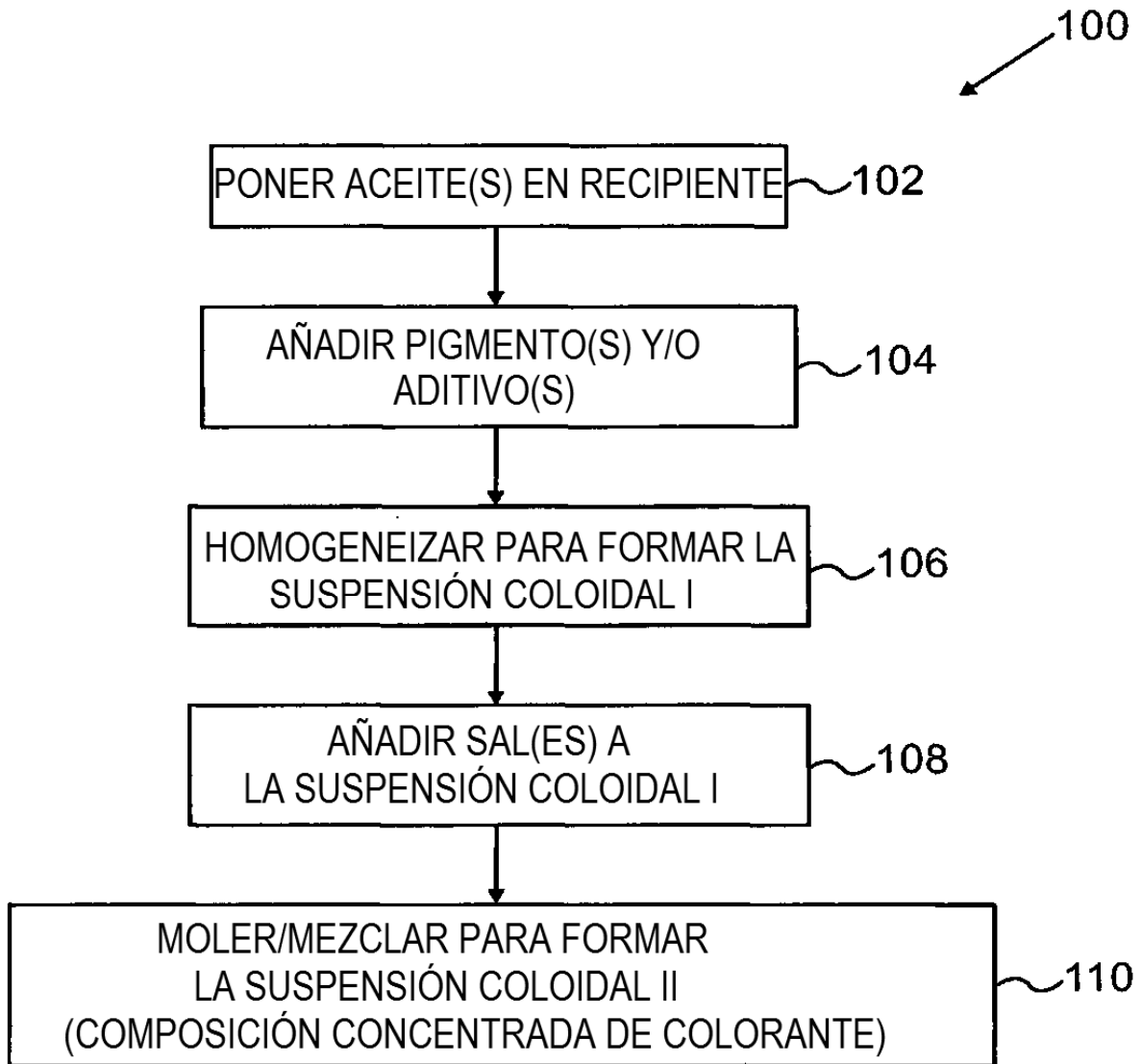


FIG. 1

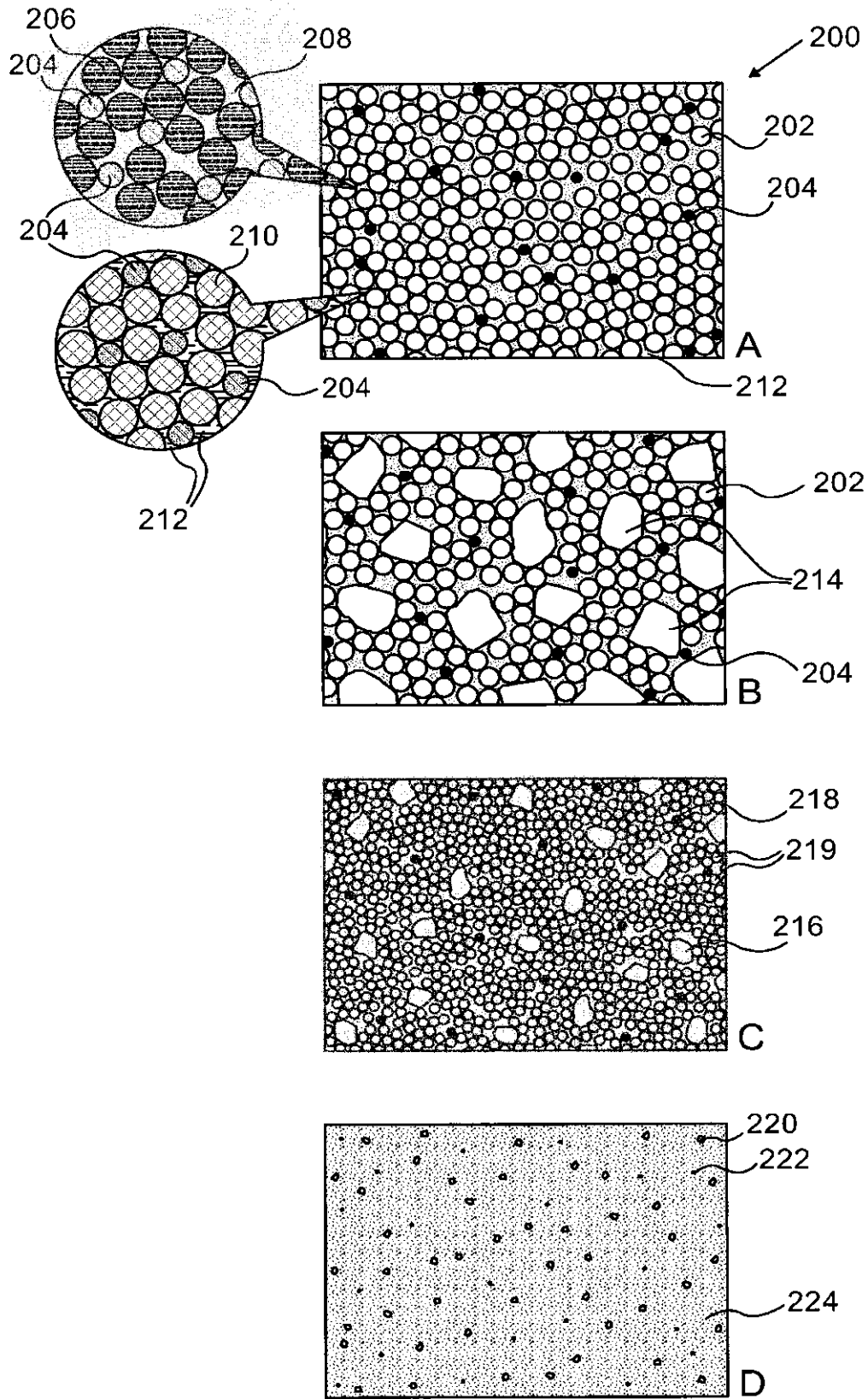


FIG. 2