

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039547**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.02.09**

(51) Int. Cl. **C09D 17/00** (2006.01)  
**C09D 5/02** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201992458**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.04.13**

---

(54) **УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СОСТАВ КОЛОРАНТА**

---

(31) **20175348**

(56) **WO-A1-2017029290**  
**WO-A1-2012034208**  
**WO-A1-2016040641**

(32) **2017.04.13**

(33) **FI**

(43) **2020.03.31**

(86) **PCT/FI2018/050267**

(87) **WO 2018/189426 2018.10.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ТИККУРИЛА ОУЙ (FI)**

(72) Изобретатель:  
**Таиваинен Йуха (FI), Юрченко Асия,  
Юрченко Ольга, Кузьмин Олег (RU)**

(74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Билык А.В., Дмитриев А.В., Черкас  
Д.А., Игнатъев А.В., Путинцев А.И.  
(RU)**

---

(57) Изобретение относится к универсальному водному составу колоранта, содержащему воду в диапазоне 20-65 мас.%, один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-60 мас.%, диспергирующую систему в диапазоне 2-30 мас.%, один или несколько полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, в диапазоне 3-10 мас.%, имеющих среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1200 г/моль, при этом состав содержит не более 0,5% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,35%. Изобретение также относится к способу получения состава колоранта, колерованной краске и способу колеровки базовой краски.

**B1**

**039547**

**039547**  
**B1**

### **Область техники**

Настоящее изобретение относится к универсальным водным составам колорантов и к способам получения таких составов колорантов. Настоящее изобретение также относится к способам колеровки базовых красок, а также к колерованным базовым краскам.

### **Уровень техники**

Составы колорантов, например колеровочные пасты или колоранты - это стабильные жидкие концентраты, в которых регулируют цвет и интенсивность цвета. Для производства колерованной краски в базовую краску добавляют колоранты в соответствии с заранее определенной формулой. Как правило, данная задача выполняется объемной дозирующей машиной, которая может управляться вручную или автоматически. После добавления колоранта смесь перемешивают в миксере, после чего краска готова к применению. Весь процесс занимает лишь несколько минут. Колеровка может быть выполнена, например, в колеровочной машине в магазине розничных продаж, где базовую краску колеруют до желаемого цвета, тона, оттенка или полутона. Термин "оттенок" относится к цвету, который получается при добавлении небольшого количества колоранта в базовую краску, например в белую базовую краску. Колоранты, как правило, содержат один или несколько пигментов, растворитель и одну или несколько добавок, таких как диспергирующие агенты, смачивающие агенты, противовспенивающие агенты, антисептики, наполнители и т.п. Универсальные колоранты относятся к таким колорантам, которые можно использовать для красок и покрытий как на основе растворителей, так и на водной основе, таких как алкидные и латексные краски и покрытия.

Некоторые летучие органические соединения (VOC) вредны для здоровья человека и окружающей среды и являются нежелательными в колорантах и красках. Они также влияют на качество воздуха внутри помещения, что может оказать негативное воздействие на здоровье человека, например вызывать раздражение глаз, гортани и носа, а также тошноту. Особой группой летучих органических соединений являются малолетучие органические соединения (SVOC), которые включают соединения с широким спектром химических свойств и структурных особенностей. Для SVOC характерна тенденция иметь более высокую молекулярную массу и более высокую температуру кипения по сравнению с VOC. Примеры малолетучих органических соединений включают углеводороды, альдегиды, простые эфиры, сложные эфиры, фенолы, органические кислоты, кетоны, амины, амиды, нитроароматические соединения, ПХБ (полихлорбифенилы), ПАУ (полиароматические углеводороды), сложные эфиры фталевой кислоты, нитрозамины, галогенэфиры и тригалогенметаны. Влияние на здоровье конкретных SVOC зависит от их химической природы и степени воздействия, которое может проходить различными путями, например оральным, при вдыхании или через кожу или при их сочетании.

Вредные соединения, привносящие VOC и SVOC, использовались в составах колорантов, например в добавках или в других агентах, присутствующих в составах, таких как агенты, влияющие на реологические свойства, такие как вязкость, способность к высыханию, и прочие свойства составов колорантов. Существует необходимость получения составов колорантов с очень низким содержанием VOC и особенно очень низким содержанием SVOC для улучшения качества и санитарно-гигиенических показателей воздуха внутри помещения и безопасности для людей и окружающей среды. Однако одновременно существует необходимость поддержания или улучшения физических свойств составов, таких как реологические свойства, способность к высыханию и прочие свойства.

### **Сущность изобретения**

В настоящем изобретении предложен универсальный водный состав колоранта, содержащий воду в диапазоне 20-65 мас.%,  
один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-70.%,  
диспергирующую систему в диапазоне 2-30 мас.%,  
необязательно один или несколько неорганических наполнителей в диапазоне 1-43 мас.%,  
при этом состав содержит не более 0,5 мас.% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,35 мас.%.

В настоящем изобретении также предложен способ получения универсального водного состава колоранта.

В настоящем изобретении также предложен способ колеровки базовой краски и краска или покрытие, полученные путем колеровки базовой краски универсальным водным составом(ами) колоранта.

Основные воплощения изобретения охарактеризованы в независимых пунктах формулы изобретения. Различные воплощения изобретения раскрыты в зависимых пунктах формулы изобретения. Воплощения изобретения, изложенные в зависимых пунктах формулы изобретения и в описании, взаимно свободно сочетаются друг с другом, если явно не указано иное.

В воплощениях используют уникальный набор диспергирующих и смачивающих добавок или их сочетаний или одну или несколько диспергирующих и смачивающих добавок, называемых в данной заявке диспергирующей системой, для придания колорантам наилучшей интенсивности цвета, хорошей совместимости с различными типами красок и долговременной стабильности. Смачивающие и диспергирующие добавки используют в воплощениях изобретения для объединения обоих механизмов действия в одном продукте, т.е. они являются как смачивающими, так и диспергирующими агентами.

Кроме того, исходные материалы диспергирующей системы выбирают так, чтобы обеспечить низкое содержание SVOC для улучшения качества и санитарно-гигиенических показателей воздуха внутри помещения и безопасности для людей и окружающей среды.

Диспергирующая система, применяемая в колорантах, была выбрана так, чтобы достичь совместимости с базовыми красками как на основе растворителей, так и на водной основе, а также исключить флокуляцию пигмента. Данная система была протестирована в испытании на истирание и измерении разницы сухой пленки от истертой поверхности и от неистертой поверхности. Диспергирующая система также сохраняет стабильную вязкость колоранта и обеспечивает превосходные характеристики в колеровочных машинах. Осаждение или выделение осадка в составе снижается.

Реология полученного состава колоранта позволяет применять его в дозирующих устройствах в пунктах продаж, а также для использования в заводских условиях. Уникальная реология колорантов сформирована путем сочетания специфического загустителя и неорганического модификатора реологии в сочетании с диспергирующей системой, выбранной так, что колоранты сохраняют стабильную реологию и демонстрируют улучшенную стабильность при хранении и во время использования в колеровочном оборудовании. Было обнаружено, что выбранный увлажнитель, предпочтительно в сочетании с неорганическим наполнителем, оказывал сильное воздействие на реологические свойства и стабильность при хранении, например, на осаждение пигмента. Эти эффекты оказались неожиданными, т.к. невозможно было предсказать, что указанные компоненты состава могут оказывать воздействие на осаждение пигмента. В результате можно уменьшить количество органического загустителя. Однако применение выбранного увлажнителя действительно привело к меньшему снижению вязкости краски, чем ожидалось. Также было отмечено, что количество компонентов состава оказало воздействие на свойства конечного состава колоранта и/или колерованной краски.

Кроме того, компоненты, оказывающие наибольшее влияние на содержание SVOC в колорантах, такие как диспергирующие или смачивающие добавки и увлажнитель, используемые в воплощениях изобретения, были выбраны так, что обеспечивали минимальное содержание SVOC. Так как количество SVOC в колорантах очень низкое, например, согласно измерениям 0,35% или 6 г/л, колоранты не добавляют значительных количеств SVOC в базовые краски. Например, при добавлении 10 об.% колоранта согласно воплощениям изобретения, в том числе не более 6 г/л SVOC, в базовую краску, имеющую 2,5 г/л SVOC, содержание SVOC повышается лишь на приблизительно 0,3 г/л. В частности, диспергирующие и смачивающие добавки, по существу, не содержат SVOC или источника SVOC.

Поскольку содержание VOC и SVOC очень низкое, это значит, что растворитель состава колоранта главным образом или исключительно представляет собой воду, которая будет быстро испаряться с пленки краски. Если бы SVOC присутствовали, они испарялись бы медленнее, тем самым замедляя формирование пленки краски, особенно алкидных красок на основе растворителей.

Кроме низкого содержания SVOC, существенное отличие воплощений настоящего изобретения от универсальных колорантов, используемых для сравнения, состоит в более хорошем высыхании, особенно в случае алкидных красок. Например, многие универсальные колоранты содержат гликоли с низкой молекулярной массой, например этиленгликоли или пропиленгликоли и их производные, которые снижают способность к высыханию. Добавки, такие как диспергирующие и смачивающие агенты или добавки и увлажнители, используемые в воплощениях настоящего изобретения, предпочтительно не содержат такого рода гликолей, для которых известно, что они ухудшают высыхание. Выбранные компоненты, включая диспергирующую и смачивающую систему, увлажнители, загустители, наполнители и модификаторы реологии, были выбраны так, что они совместимы друг с другом.

#### **Подробное описание изобретения**

В описании настоящего изобретения величины процентов, если явно не указано иное, являются массовыми (по массе). Для любых указанных числовых диапазонов диапазоны также включают в себя верхние и нижние значения. Процентные содержания компонентов, раскрытые в настоящем изобретении, являются процентами относительно общего состава.

Универсальный состав колоранта, раскрытый в воплощениях настоящего изобретения, представляет собой продукт, более конкретно в виде дисперсии, который применяют для колеровки базовой краски до желаемого цвета, обычно в соответствии с пожеланиями заказчика в пункте продаж и т.п. Предварительно определенное количество одного или нескольких составов колорантов дозируют в объем базовой краски, и состав колоранта перемешивают с базовой краской, например, в дозирующем устройстве или вибрационном смесителе, с получением колерованной краски, имеющей желаемый цвет, полутон, тон или оттенок.

Колоранты могут быть добавлены в краски на водной основе или на основе растворителей, например в акриловые, алкидные, винил-акриловые краски или этилен/винилацетатные эмульсионные краски. Универсальный состав колоранта подходит для применения в красках для внутренних и наружных работ.

Базовые краски - это продукты, как правило, поставляемые в магазины розничных продаж. Базовая краска может содержать связующее(ие), пигмент(ы), наполнитель(и) и добавку(и). Пигмент может быть включен для обеспечения диапазона стандартных базовых цветов, в частности белого, полубелого или прозрачного. Например, белая базовая краска может содержать в качестве пигмента диоксид титана, а

прозрачная базовая краска может не содержать никаких пигментов. Такая базовая краска затем колеруется до желаемого цвета. Базовые краски могут быть на водной основе или на основе растворителей, и универсальный состав колоранта совместим с обоими типами красок, поэтому необходимость обеспечения отдельных составов колорантов для различных типов базовых красок отсутствует.

Обычно колорант добавляют в базовую краску при помощи дозирующего устройства, которое представляет собой устройство, предназначенное для дозирования колорантов в базовую краску. В дозирующем устройстве колорант может находиться от нескольких недель до нескольких месяцев или даже в течение более длительных периодов времени, в зависимости от того, как часто краску колеруют с помощью дозирующего устройства и какие цвета получают. В дозирующих устройствах предусмотрено механическое перемешивание для сохранения однородности колоранта в емкостях для получения воспроизводимых цветов. Однако одной из проблем с известными колорантами является то, что их вязкость, цветовой оттенок и интенсивность цвета могут меняться при хранении в дозирующем устройстве из-за перемешивания колоранта в емкости.

В одном воплощении настоящего изобретения предложен универсальный водный состав колоранта, содержащий

- воду в диапазоне 20-65 мас.%,
- один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-70 мас.%,
- один или несколько диспергирующих агентов и необязательно один или несколько смачивающих агентов или диспергирующую систему в диапазоне 2-30 мас.%,
- один или несколько полимерных увлажнителей, таких как один или несколько полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу,
- необязательно один или несколько противовспенивающих агентов,
- необязательно один или нескольких неорганических наполнителей,
- при этом состав содержит не более 1% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,5%.

В одном воплощении настоящего изобретения предложен универсальный водный состав колоранта, содержащий

- воду в диапазоне 20-65 мас.%,
- один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-70 мас.%,
- один или несколько диспергирующих агентов и необязательно один или несколько смачивающих агентов или диспергирующую систему в диапазоне 2-30 мас.%,
- один или несколько органических загустителей в диапазоне 0,1-3,0 мас.%,
- необязательно один или несколько противовспенивающих агентов,
- необязательно один или нескольких неорганических наполнителей,
- при этом состав содержит не более 1% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,5%.

В одном воплощении настоящего изобретения предложен универсальный водный состав колоранта, содержащий

- воду в диапазоне 20-65 мас.%,
- один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-70 мас.%,
- один или несколько диспергирующих агентов и необязательно один или несколько смачивающих агентов или диспергирующую систему в диапазоне 2-30 мас.%,
- один или несколько неорганических и/или содержащих частицы модификаторов реологии в диапазоне 0,1-1,5 мас.%,
- необязательно один или несколько противовспенивающих агентов,
- необязательно один или нескольких неорганических наполнителей,
- при этом состав содержит не более 1% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,5%.

В одном воплощении настоящего изобретения предложен универсальный водный состав колоранта, содержащий

- воду в диапазоне 20-65 мас.%,
- один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-70 мас.%,
- необязательно один или несколько диспергирующих агентов и необязательно один или несколько смачивающих агентов или диспергирующую систему в диапазоне 2-30 мас.%,
- необязательно один или несколько полимерных увлажнителей,
- один или несколько органических загустителей в диапазоне 0,1-3,0 мас.% и/или
- один или несколько неорганических и/или содержащих частицы модификаторов реологии в диапазоне 0,1-1,5 мас.%,
- необязательно один или несколько противовспенивающих агентов,
- необязательно один или нескольких неорганических наполнителей,
- при этом состав содержит не более 1% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,5%.

В одном воплощении настоящего изобретения предложен универсальный водный состав колоранта, содержащий

воду в диапазоне 20-65 мас.%,

один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-70 мас.%,

диспергирующую систему, содержащую одну или несколько диспергирующих и смачивающих добавок, предпочтительно содержащих как смачивающие, так и диспергирующие функциональные группы в одной молекуле, в диапазоне 2-30 мас.%,

один или несколько полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, в диапазоне 3-12 мас.%, предпочтительно имеющих среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1200 г/моль, такую как в диапазоне 1200-10000 г/моль, например 1200-3000 г/моль,

один или несколько неорганических наполнителей, содержащих каолин или состоящих из каолина, например, в количестве в диапазоне 2-25 мас.% или 4,5-20 мас.%, более предпочтительно в диапазоне 4,5-15 мас.%, например 4,5-10 мас.%, и

необязательно один или несколько органических загустителей в диапазоне 0,1-3,0 мас.%, таком как в диапазоне 0,2-2,0 мас.%, например 0,2-1,8 мас.% или 0,2-1,5 мас.%,

при этом состав содержит не более 1% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,5%.

Составы, перечисленные выше, или другие составы, перечисленные в данной заявке, могут быть объединены, и составы могут содержать другие дополнительные вещества или иметь другие особенности, раскрытые в данной заявке. Как правило, составы, раскрытые в данной заявке, и их сочетания могут содержать дополнительные добавки, используемые при необходимости для составов колорантов, например, в количестве в диапазоне 0-20 мас.%, или 0-10 мас.%, или 1-20 мас.%, 1-10 мас.%, 1-5 мас.% или 0,2-5 мас.%. Сумма процентных содержаний всех веществ составляет 100 мас.%. Вещество может означать агент или добавку или сочетание таких агентов и/или добавок.

Состав колоранта является водным, т.е. содержит в качестве растворителя воду. Как правило, содержание воды в составе может составлять по меньшей мере 10 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 15 мас.% или по меньшей мере 20 мас.%. В одном воплощении содержание воды в составе находится в диапазоне 20-65 мас.%, таком как в диапазоне 20-60 мас.%, 23-61 мас.% или 25-60 мас.%. Водный состав колоранта не содержит существенных количеств органических растворителей, например, менее 1 мас.%, или менее 0,5 мас.%, или даже менее 0,1 мас.%, или состав вообще не содержит органических растворителей. Предпочтительно вода является единственным растворителем в составе колоранта.

Состав колоранта содержит один или несколько пигментов. Количество пигмента(ов) в составе может находиться в диапазоне 1-70 мас.% или 1-60 мас.%, например в диапазоне 1,8-70 мас.%, 1,8-60 мас.%, например, в диапазоне 1-50 мас.%, 1-40 мас.%, 1-30 мас.%, 1-20 мас.%, 10-70 мас.%, 10-60 мас.%, 10-50 мас.%, 10-40 мас.% или 10-30 мас.%. В одном воплощении пигмент содержит один или несколько органических пигментов, один или несколько неорганических пигментов или их сочетание. В одном воплощении пигмент содержит по меньшей мере один органический пигмент и по меньшей мере один неорганический пигмент. Органический пигмент может быть выбран, например, из моноазопигментов, диазопигментов, полученных путем диазосочетания пигментов, антраценовых пигментов, антрахиноновых пигментов, антрапиримидиновых пигментов, хинакридоновых пигментов, хинофталоновых пигментов, дикетопирролопирроловых пигментов, диоксазиновых пигментов, изоиндолиновых пигментов, изоиндолиноновых пигментов, изовиолантроновых пигментов, металлоорганических пигментов, периноновых пигментов, периленовых пигментов, фталоцианиновых пигментов, пирантроновых пигментов, пиразолохиназолоновых пигментов, тию-индиго пигментов и триарилкарбониевых пигментов. Неорганический пигмент может быть выбран, например, из белых пигментов, таких как диоксид титана, цинковые белила, высокосортный пигмент из оксида цинка, сульфид цинка, литопон; черных пигментов, таких как черный оксид железа, черный железомарганцевый, черная шпинель, сажа; окрашенных пигментов, таких как окись хрома, гидрат оксида хрома зеленый, хромовая зелень, кобальтовая зелень, зеленый ультрамарин, кобальтовая синь, ультрамариновый синий, марганцево-голубой, зеленовато-фиолетовый, кобальтовый фиолетовый, марганцево-фиолетовый, железный сурик, сульфоселенид кадмия, сульфид церия, красный молибдатный, красный ультрамарин, коричневый железокислый пигмент, смешанный коричневый пигмент, пигменты со структурой шпинели и пигменты со структурой корунда, хромово-титановый желтый, оранжевый хром, сульфид церия, желтый железнокислый пигмент, никель-титановый желтый, желтый хром и ванидат висмута. Примеры подходящих коммерчески доступных пигментов согласно их наименованию по индексу цветности включают PW6, PBk7, PR101, PR254, PY42, PO73, PR122, PY74, PY138, PB15:3, PG7, PG17 и PV23.

Как правило, приготовление дисперсии пигмента проходит в несколько стадий, таких как смачивание пигмента, измельчение частиц пигмента и стабилизация частиц пигмента. Смачивающие агенты - это вещества, которые уменьшают поверхностное или межфазное натяжение и улучшают смачивание твердых веществ, тем самым действуя как поверхностно-активные вещества. Диспергирующие агенты предотвращают флокуляцию частиц путем различных механизмов. Смачивающие и диспергирующие добавки, используемые в воплощениях настоящего изобретения, объединяют оба механизма действия в одном

продукте, т.е. они являются как смачивающими, так и стабилизирующими агентами.

Состав колоранта содержит диспергирующую систему, содержащую один или несколько диспергирующих агентов и/или один или несколько смачивающих агентов. В одном воплощении диспергирующая система содержит один или несколько диспергирующих агентов и один или несколько смачивающих агентов. В одном воплощении диспергирующая система содержит одну или несколько диспергирующих и смачивающих добавок. Количество диспергирующей системы в составе может находиться в диапазоне 2-30%, более конкретно в диапазоне 3-28%. В одном воплощении состав содержит диспергирующую систему в диапазоне 7-24 мас.%. В одном воплощении состав содержит диспергирующую систему в диапазоне 8,5-22 мас.%. В одном воплощении состав содержит диспергирующую систему в диапазоне 3-15 мас.%. В одном воплощении состав содержит диспергирующую систему в диапазоне 4-11 мас.%. В одном воплощении состав содержит диспергирующую систему в диапазоне 3-10 мас.%. В одном воплощении состав содержит диспергирующую систему в диапазоне 3-5 мас.%. В одном воплощении состав содержит диспергирующую систему в диапазоне 3,4-5 мас.%.

Диспергирующая система относится к добавкам, которые используют в процессе диспергирования состава, в которых твердые частицы, такие как частицы пигмента и/или наполнителя, распределены и стабилизированы в жидкости. Диспергирующая система может содержать по меньшей мере одну диспергирующую и смачивающую добавку. "Диспергирующая и смачивающая добавка" содержит как смачивающие, так и диспергирующие функциональные группы в одном веществе или продукте, например в одной молекуле или в одной композиции. Такие добавки являются амфифильными соединениями, т.е. они являются как гидрофильными, так и липофильными. Их структура позволяет им обеспечивать и ускорять диспергирование пигментов и наполнителей в растворителе. Диспергирующие и смачивающие добавки можно классифицировать по группе головы как анионные, катионные, амфотерные и неионные или электронейтральные. Диспергирующая и смачивающая добавка содержит одну или несколько адгезионных групп, которые оказывают влияние на эффективность диспергирования и смачивания. Адгезионные группы, также называемые аффинными в отношении пигмента группами, представляют собой функциональные группы, обладающие особым сродством к поверхностям пигментов. Аффинные в отношении пигмента группы являются причиной адсорбции добавок на поверхности пигментов. Аффинная в отношении пигмента группа может включать карбоновую кислоту, амин, в частности третичный амин, изоцианат или их производные, или солевую структуру, которую получают посредством нейтрализации аминных фрагментов смесью полимеров, содержащих кислотные функциональные группы. Аффинные группы могут быть катионными или анионными аффинными группами. Диспергирующие и смачивающие добавки могут представлять собой высокомолекулярные полимерные диспергирующие и смачивающие добавки, которые содержат значительно большее число аффинных в отношении пигмента групп. Такие добавки обеспечивают полную дефлокуляцию и отличаются от традиционных низкомолекулярных аналогов молекулярной массой, достаточно высокой для того, чтобы придать смолоподобные свойства.

В процессе диспергирования частицы твердого вещества сначала смачиваются. Для снижения поверхностного или межфазного натяжения жидкости с целью улучшения смачивания необходима смачивающая функциональная группа. Смачивающий агент, как правило, содержит гидрофобный хвост и гидрофильную голову. Поскольку частицы твердого вещества притягиваются друг к другу, необходима энергия для отделения этих частиц друг от друга на следующей стадии процесса диспергирования для предотвращения флокуляции. Диспергирующая функциональная группа необходима для предотвращения флокуляции и стабилизации этих частиц посредством различных механизмов, в частности, электростатически или стерически. В одном воплощении состав колоранта содержит две или более, например две, три или четыре, различные диспергирующие и смачивающие добавки, описанные в данном изобретении.

Диспергирующая и смачивающая добавка может представлять собой или содержать олигомер или полимер. В одном воплощении диспергирующая и смачивающая добавка представляет собой или содержит полимерную диспергирующую и смачивающую добавку. Такие продукты, как правило, имеют более высокую молекулярную массу, чем традиционные смачивающие или диспергирующие агенты, например молекулярную массу 1500 г/моль или более или 2000 г/моль или более. Они подходят как для органических, так и для неорганических пигментов. В одном примере диспергирующая и смачивающая добавка содержит сополимер, содержащий аффинные в отношении пигмента блоки и блоки, совместимые со связующим, например блок-сополимер или градиентный сополимер. В одном воплощении диспергирующая и смачивающая добавка содержит лецитин. Лецитины, обычно являются фосфолипидами, состоящими из ортофосфорной кислоты с холином, глицерином или другими жирными кислотами, как правило, гликолипидами или триглицеридами. Глицерофосфолипиды в лецитине включают фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилинозитол, фосфатидилсерин и фосфатидную кислоту. Лецитины являются амфотерными.

В одном примере диспергирующая и смачивающая добавка содержит фенильный полимер с эпоксианоалкиловыми сложными эфирами. Такая диспергирующая и смачивающая добавка особенно совместима с органическими пигментами. В одном примере диспергирующая и смачивающая добавка содержит (блок)-сополимер с аффинными в отношении пигмента группами. Такая диспергирующая и сма-

чивающая добавка особенно совместима с неорганическими пигментами.

В одном примере диспергирующая и смачивающая добавка содержит лецитин, такой как соевый лецитин. В одном примере диспергирующая и смачивающая добавка содержит этоксилированную жирную кислоту. В одном примере диспергирующий агент содержит 1-пропанаминий, 3-амино-N-(карбоксиметил)-N,N-диметил, N-C8-18(с четным числом атомов)-ацилпроизводные, такие как C8-18(с четным числом атомов)-алкиламидопропилбетаин.

В одном воплощении диспергирующая система, такая как одна или несколько диспергирующих и смачивающих добавок, например, в одном продукте или в виде композиции, или содержащая как смачивающие, так и диспергирующие функциональные группы в одной молекуле, содержит аффинные в отношении пигмента группы, например анионные и/или катионные аффинные в отношении пигмента группы. Диспергирующая система может быть обеспечена в виде одной или нескольких добавок, которые могут содержать один или несколько смачивающих агентов и один или несколько диспергирующих агентов, или она может содержать одну или несколько добавок, содержащих диспергирующую и смачивающую функциональные группы в одном агенте или в одной молекуле. В одном примере диспергирующая система содержит один смачивающий агент и один диспергирующий агент. В одном примере диспергирующая и смачивающая добавка содержит диспергирующие и смачивающие функциональные группы в одном агенте или в одной молекуле. Диспергирующая система или диспергирующая и смачивающая добавка может представлять собой водный состав, суспензию или раствор. Когда используют диспергирующую и смачивающую добавку(и), содержащую смачивающие и диспергирующие функциональные группы в одном агенте, молекуле или продукте, можно применять меньше добавок, чем при их добавлении по отдельности в виде отдельных добавок или в виде отдельного диспергирующего агента(ов) и отдельного смачивающего агента(ов). Кроме того, добавка(и) может действовать быстрее и более эффективно в составе, обеспечивать синергизм действия и/или приводить к получению конечного продукта, имеющего желательные свойства, такие как однородность, реологические свойства или другие свойства, описанные в данной заявке.

В одном воплощении диспергирующая система содержит одну или несколько диспергирующих и смачивающих добавок, выбранных из модифицированного (например, ОН-модифицированного) простого полиэфира или сложного полиэфира с аффинной в отношении пигмента группой(ами), такими как сложный эфир или простой эфир карбоновой кислоты с гидроксильной функциональной группой с аффинной в отношении пигмента группой(ами), полиэфирфосфат или фенилполимер с эпоксидными моноалкиловыми сложными эфирами; сополимера с аффинной в отношении пигмента группой(ами), такого как акрилатный сополимер; блок-сополимера с аффинной в отношении пигмента группой(ами); поли(окси-1,2-этандиола),  $\alpha$ -изотридецил-омега-гидроксифосфата; этоксилированной жирной кислоты (неионной), такой как полигликолевый эфир рицинолеиновой кислоты; 1-пропанаминия, 3-амино-N-(карбоксиметил)-N,N-диметил-, N-C8-18(с четным числом атомов)-ацилпроизводных (амфотерных); и лецитина, такого как соевый лецитин. Соевый лецитин можно также определить как сочетание диглицеридов жирных кислот, связанных с холиновым эфиром ортофосфорной кислоты. В одном воплощении аффинные в отношении пигмента группы содержат карбоновую кислоту, изоцианат или их производные. В одном воплощении аффинные в отношении пигмента группы не содержат N-содержащую группу(ы).

В одном воплощении настоящего изобретения диспергирующая система содержит одну или несколько диспергирующих и смачивающих добавок, выбранных из сополимера с кислотными группами (такими как имеющие кислотное число приблизительно 101 мг КОН/г); сополимера с аффинными в отношении пигмента группами, имеющими кислотное число 3-7 мг КОН/г, такими как приблизительно 5 мг КОН/г, который предпочтительно является продуктом реакции полиэтиленгликоля и толуолдиизоцианата; блок-сополимера с аффинными в отношении пигмента группами (такими как имеющие аминное число 2-5 мг КОН/г, такими как приблизительно 3 мг КОН/г), который предпочтительно является продуктом реакции 2-этилгексилглицидилового простого эфира и бутил-о-толилового простого эфира; фенилполимеров с эпоксидными моноалкиловыми сложными эфирами; лецитинов; этоксилированных жирных кислот; 1-пропанаминия, 3-амино-N-(карбоксиметил)-N,N-диметил-, N-C8-18(с четным числом атомов)-ацилпроизводных, таких как алкиламидопропилбетаин; модифицированного простого полиэфира. Диспергирующая и смачивающая добавка(и), а также прочие агенты, используемые в составах, могут быть проанализированы и определены, например, методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Примеры подходящих коммерчески доступных диспергирующих и смачивающих добавок включают Disperbyk 102, Disperbyk 2060, Disperbyk 2061, Tego Dispers 653, соевый лецитин, Rewopal M 365, VP-D 262. Они также могут применяться в виде комбинации, такой как комбинация Tego Dispers 653 и Disperbyk 102, комбинация соевого лецитина и Rewopal M 365, комбинация соевого лецитина и Tego Dispers 653, комбинация соевого лецитина, Tego Dispers 653 и VP-D 262, комбинация Tego Dispers 653 и VP-D 262, комбинация Disperbyk 2060, VP-D 262 и Disperbyk 102 и комбинация Disperbyk 2060 и Disperbyk 2061.

Увлажнители представляют собой гигроскопичные материалы, которые применяют для обеспечения сохранения влаги. Увлажнители оказывают влияние на время высыхания, и они помогают предот-

вратить высыхание концентратов пигментов при производстве, а также предотвратить высыхание составов красок или покрытий, например, при хранении внутри жестяной банки. Увлажнители также снижают вязкость, чтобы способствовать увеличению загрузки пигмента в концентраты пигментов, действуя при этом как технологическая добавка. Они также могут оказывать влияние на время схватывания пленки по краям при нанесении краски или покрытия. Время высыхания коррелирует с временем выдержки, которое представляет собой период времени, в течение которого неоднородности на свеженанесенном покрытии можно исправить без образования следов от кисти. С другой стороны, период времени, в течение которого покрытие может быть нанесено поверх существующей пленки краски без образования следов внахлест, называют временем схватывания пленки по краям. Поэтому использование увлажнителей, описанных в данной заявке, может увеличивать время выдержки и время схватывания пленки по краям для конечной колерованной краски.

В одном воплощении настоящего изобретения состав колоранта содержит один или несколько увлажнителей, таких как полимерные увлажнители, содержащие ОН-функциональную группу, более конкретно полимерные увлажнители, содержащие ОН-функциональную группу, имеющие высокую молекулярную массу, такую как средняя молекулярная масса по меньшей мере 500 г/моль или по меньшей мере 1000 г/моль. В одном воплощении полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, содержит простые полиэфирные увлажнители или состоит из простых полиэфирных увлажнителей, предпочтительно высокомолекулярных полиэфирных увлажнителей. Высокомолекулярные увлажнители, раскрытые в данной заявке, совместимы с другими соединениями в составах колорантов, и не было обнаружено, чтобы они вызывали сшивание, выпадение осадка, осаждение и тому подобное других соединений. Полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, содержит один или несколько полимеров, имеющих ОН-функциональную группу. В одном воплощении настоящего изобретения простой полиэфирный увлажнитель представляет собой высокомолекулярный полигликолевый увлажнитель. Полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, может иметь среднюю молекулярную массу в диапазоне 500-10000 г/моль, 700-10000 г/моль, 1000-10000 г/моль, 500-3000 г/моль, 700-3000 г/моль, 500-2000 г/моль, 700-2000 г/моль, 1000-3000 г/моль или 1000-2000 г/моль. В одном воплощении полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, такой как простой полиэфирный увлажнитель, имеет усредненную молекулярную массу (или среднюю молекулярную массу) по меньшей мере 1200 г/моль, такую как в диапазоне 1200-10000 г/моль или 1200-5000 г/моль, например 1200-3000 г/моль, 1200-2000 г/моль, 1200-1800 г/моль или 1400-1600 г/моль. Было обнаружено, что они обеспечивают более хорошие свойства при хранении и прочие свойства по сравнению с увлажнителями, имеющими молекулярную массу примерно 1000 г/моль или менее. В некоторых частных воплощениях изобретения полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, имеет среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1300 г/моль, по меньшей мере 1400 г/моль или по меньшей мере 1500 г/моль, например в диапазоне 1300-5000 г/моль, 1300-3000 г/моль или в диапазоне 1400-5000 г/моль или 1400-3000 г/моль, такую как в диапазоне 1500-3000 г/моль или 1500-2000 г/моль. В одном примере полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, имеет среднюю молекулярную массу примерно 1500 г/моль.

Термины "среднее значение", "усредненное значение" и "среднее арифметическое", используемые в данной заявке, служат для описания одного и того же признака и поэтому могут использоваться взаимозаменяемо.

Как правило, средняя или усредненная молекулярная масса простого полиэфира может меняться, и, например, она может находиться в диапазоне 200-50000 г/моль, таком как 500-10000 г/моль или более предпочтительно 700-10000 г/моль или 1200-10000 г/моль. В одном воплощении простой полиэфирный увлажнитель имеет среднюю молекулярную массу по меньшей мере 500 г/моль, по меньшей мере 700 г/моль или 1000 г/моль, такую как по меньшей мере 2000 г/моль, или по меньшей мере 3000 г/моль, такую как в диапазоне 500-5000 г/моль, 700-5000 г/моль, 500-3000 г/моль, 700-3000 г/моль, 500-2000 г/моль, 700-2000 г/моль или 1000-3000 г/моль или 1000-2000 г/моль. В одном из примеров простой полиэфирный увлажнитель, который был выбран, имел среднюю молекулярную массу примерно 1500 г/моль.

Количество увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, предпочтительно простых полиэфирных увлажнителей, в составе может находиться в диапазоне 3-12 мас.%, таком как 3,75-10 мас.%, 4-10 мас.% или 6-10 мас.%. В некоторых случаях, как отмечено при испытаниях, необходимо большее количество увлажнителя, такое как в диапазоне 9-12 мас.% или 6-12 мас.%. Простые полиэфирные увлажнители применяют предпочтительно вместо увлажнителей, содержащих гликоли с низкой молекулярной массой, например моно- или олигомерных гликолей, имеющих низкую (среднюю) молекулярную массу примерно 1000 г/моль или менее 1000 г/моль, менее 700 г/моль, или менее 500 г/моль, или даже менее 400 г/моль, или даже менее 200 г/моль. Поэтому увлажнители предпочтительно не содержат моно- или олигомерных гликолей, таких как этиленгликоль, пропиленгликоль или бутилгликоль. Этиленгликоль имеет молекулярную массу примерно 62 г/моль, а пропиленгликоль - примерно 76 г/моль. Примеры таких гликолей включают гликолевые простые эфиры, такие как бутиловый эфир этиленгликоля, метиловый эфир этиленгликоля, этиловый эфир этиленгликоля, ацетат метилового эфира этиленгликоля, ацетат этилового эфира этиленгликоля, диметиловый эфир этиленгликоля, диметиловый эфир ди-

этиленгликоля, метиловый эфир диэтиленгликоля и диметиловый эфир триэтиленгликоля.

В одном воплощении состав не содержит моно- или олигомерных гликолей, как обсуждалось ранее. Моно- или олигомерные гликоли замедляют высыхание колерованной краски, особенно красок на алкидной основе. С другой стороны, более длинные простые полиэфиры не оказывают такого воздействия. При этом простые полиэфиры с высокой молекулярной массой сохраняют текучесть колорантов и предотвращают высыхание и образование комков колорантов в колеровочном оборудовании. В одном воплощении увлажнитель не содержит соединений на основе сложных эфиров ортофосфорной кислоты и/или фосфиновой кислоты. В одном воплощении полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, не является алкоксилатом глицерина. Алкоксилаты глицерина, такие как этоксилаты глицерина, действуют как сшивающие агенты для сложных полиэфиров, полиуретанов и простых полиэфиров.

Полиэфир в увлажнителе может представлять собой, например, полимерный гликоль, полигидроксифир, полисахарид, модифицированную полимочевину или полиалкиленоксид. Полимерный увлажнитель может представлять собой гомополимер или сополимер из одного или нескольких мономеров.

Полиэфиргликоли, или полигликоли, или полиолы представляют собой простые алифатические полиэфиры общей формулы  $\text{HO}[-(\text{CH}_2)_m\text{O}-]_n\text{OH}$ . Примеры полиэфиргликолей включают полиацеталь и параформальдегид (повторяющееся звено  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), полиэтиленгликоль, полиэтиленоксид, полиоксиэтилен (повторяющееся звено  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ; полипропиленгликоль, полипропиленоксид, полиоксипропилен (повторяющееся звено  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ), политетраметиленгликоль, политетраметиленэфиргликоль и политетрагидрофуран (повторяющееся звено  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), или его сополимер.

Применение полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, таких как полиэфирные увлажнители, позволяет снизить количество выделяемых VOC и SVOC. Полигликоли с низкой молекулярной массой, такие как пропиленгликоль, дипропиленгликоль и их производные, такие как производные гликоля и производные фенилгликоля, особенно склонны выделять VOC и SVOC.

Другие типы увлажнителей включают модифицированную мочевины, триметилполиол, такой как триметилпропан (пропилидинетриметанол), неионный диспергатор и бетаин. Неионные диспергаторы могут представлять собой смесь с полиолами, в частности с низкомолекулярными полиолами.

Состав колоранта предпочтительно не содержит некоторые вредные вещества, такие как вещества, указанные в реестре EU Ecolabel (ЭКО-маркировка ЕС). Состав колоранта не содержит алкилфенолэтоксилатов (APEO). Состав колоранта не содержит дополнительного формальдегида, фталатов, тяжелых металлов, таких как свинец, кадмий, хром(VI), ртуть, мышьяк, барий, селен или сурьму, если только не в следовых количествах (менее 100 млн долей), оловоорганических соединений, фталатов, галогенированных органических веществ и изоцианатов.

В одном воплощении настоящего изобретения состав колоранта содержит диспергирующую систему в диапазоне 3-15 мас.% и один или несколько полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, в диапазоне 4-10 мас.%.

При выбранных соединениях содержание VOC и SVOC в составе колоранта может сохраняться на очень низком уровне. Как правило, состав колоранта содержит не более 5 г/л летучих органических соединений (VOC), в частности 3,5 г/л или менее, 3 г/л или менее, 2 г/л или менее, 1 г/л или менее, более предпочтительно 0,5 г/л или менее. В предпочтительных воплощениях настоящего изобретения состав колоранта содержит не более 0,25 мас.% летучих органических соединений (VOC), не более 0,20 мас.%, более предпочтительно не более 0,15 мас.%, или даже не более 0,005 мас.%, или не более 0,002 мас.% относительно общей массы состава. Содержание VOC может быть определено в соответствии с DIN EN ISO 11890/2. В приведенных в примерах составах содержание VOC составляло менее 0,20 мас.%, в частности 0,18 мас.%, и в некоторых случаях даже ниже 0,002 мас.%, такое как 0,0015 мас.%.

В одном воплощении настоящего изобретения состав содержит не более 6 г/л малолетучих органических соединений (SVOC), в частности не более 5 г/л. В одном воплощении состав колоранта содержит не более 3 г/л малолетучих органических соединений (SVOC) или не более 2 г/л, более конкретно не более 1 г/л. В одном воплощении состав колоранта содержит не более 1,0% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,5% или более предпочтительно не более 0,35 мас.%, предпочтительно не более 0,25 мас.%, например не более 0,20%, не более 0,15% или более предпочтительно не более 0,1 мас.%, например, не более 0,05 мас.%. В других единицах измерения содержание SVOC может составлять не более 30 г/л, не более 20 г/л, не более 10 г/л, не более 6 г/л, не более 5 г/л или не более 2 г/л или даже 0 г/л. В одном воплощении состав колоранта не содержит или, по существу, не содержит малолетучих органических соединений, т.е. могут присутствовать лишь незначительные количества, такие как не более 0,1 г/л или не более 0,05 мас.%. Содержание SVOC можно определить в соответствии с DIN EN ISO 11890/2. В приведенных в примерах составах измеренное содержание SVOC составляло ниже 0,35 мас.%, даже ниже 0,20 мас.%.

Однако поскольку область применения ISO 11890-2 не обеспечивает точное определение содержания SVOC, для определения содержания SVOC можно использовать другой способ. В настоящее время предлагают уточнить область применения ISO 11890-2 в соответствии с ISO/TC 35, чтобы включить определение содержания SVOC. Однако пока он не изменен, CEPE (Европейский совет индустрии красок,

типографских красок и красок художников) предлагает использовать Руководство для индустрии красок по определению содержания SVOC с использованием ISO 11890-2 (2013) (расширяя объем его применения).

Руководство рассматривает спецификации ISO 11890-2 с точки зрения обеспечения проведения испытаний для количественного определения содержания SVOC в краске либо отдельно, либо совместно с испытаниями по определению содержания VOC в соответствии с ISO 11890-2, чтобы оценить соответствие требованиям EU Ecolabel. Поэтому руководство следует читать совместно с ISO 11890-2, но приоритетно руководствуясь модифицированным способом подготовки образцов, указанными оборудованием и параметрами. Методика подробно описана в разделе примеров данного описания. Предпочтительно содержание SVOC определяют в соответствии с этой методикой.

В одном воплощении настоящего изобретения состав колоранта не содержит связующего, такого как кетон-альдегидная смола или акрилатное связующее. В частности, связующие, обычно используемые в красках, обычно нельзя использовать в колорантах, т.к. они не являются хорошо совместимыми с другими связующими и часто имеют слишком высокую вязкость и плохие диспергирующие и/или смачивающие свойства в отношении пигментов. Если бы использовались связующие, они должны были представлять собой специфические связующие для колорантов, имеющие более хорошие свойства в отношении полярности и/или растворимости. Однако в воплощениях настоящего изобретения можно получить свободную от связующего комбинацию диспергирующих и смачивающих добавок и увлажнителя и воды в качестве разбавителя, которую как таковую можно использовать в качестве среды.

Состав колоранта может содержать один или несколько противовспенивающих агентов, которые являются пеногасителями. Количество противовспенивающего агента(ов) находится в диапазоне 0,1-1,0 мас.%, таком как в диапазоне 0,6-1 мас.% или 0,7-1 мас.%. В одном воплощении противовспенивающий агент представляет собой эмульсию, содержащую разрушающие пену полисилоксаны, гидрофобные твердые вещества и эмульгаторы, или смесь, содержащую разрушающие пену полисилоксаны и гидрофобные твердые вещества. Примеры коммерчески доступных противовспенивающих агентов включают кремнийсодержащий пеногаситель ВУК-023 и кремнийсодержащий пеногаситель ВУК-017.

Состав колоранта может содержать один или несколько неорганических наполнителей. Количество неорганического наполнителя(ей) может находиться в диапазоне 0-43 мас.%, и, если он присутствует, количество может находиться в диапазоне 1-43 мас.%, таком как 5-40 мас.% или 10-35 мас.%. Неорганический наполнитель может содержать карбонат кальция, сульфат кальция, например гипс и ангидрит (безводный гипс), сульфат бария, глинистые минералы, такие как тальк, слюда, каолин/каолинит, диоксид кремния (кремнезем), диатомитовый кремнезем, доломит, синтетические силикатные волокна или их сочетание. В одном воплощении наполнитель(и) содержит каолин или состоит из каолина, например, в количестве, находящемся в диапазоне 2-33 мас.%, 2-25 мас.%, 4,5-33 мас.% или 4,5-20 мас.%, более предпочтительно в диапазоне 4,5-15 мас.%, например 4,5-10 мас.%. Наполнители используют для оптимизации диспергируемой фазы с получением подходящей консистенции. Оптимизация упаковки наполнителя также дает значительную экономию в отношении более дорогостоящих компонентов, таких как пигменты. Можно использовать глинистые минералы, как правило, содержащие воду филлосиликаты алюминия, т.к. они имеют частицы относительно небольшого размера, которые могут оказывать влияние на реологические свойства, такие как вязкость. Тальк - глинистый минерал, содержащий водный силикат магния химической формулы  $H_2Mg_3(SiO_3)_4$  или  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . Каолин можно использовать, в частности, для расширения спектра свойств белого пигмента диоксида титана ( $TiO_2$ ) и видоизменения уровня блеска. Как правило, каолин относится к твердым горным породам, которые богаты каолинитом (дегидратированным силикатом алюминия), который является глинистым минералом химической формулы  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Одним из частных примеров каолина является кальцинированный каолин, представляющий собой сырой каолин, который был обожжен (во вращающейся обжиговой печи) при температуре, достаточно высокой для удаления приблизительно 12% кристаллизационной воды, т.е. получают безводный силикат алюминия  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Также в качестве наполнителей можно использовать другие силикаты алюминия. Доломит - безводный карбонатный минерал, содержащий карбонат кальция магния, в идеале  $CaMg(CO_3)_2$  с кристаллами ромбоэдрической формы. В испытаниях было обнаружено, что каолин взаимодействует с другими компонентами, такими как увлажнитель, и обеспечивает результаты, связанные со стабильностью при хранении и/или способностью предотвращать осаждение.

Состав колоранта может содержать один или несколько загустителей. Загуститель используется для регулирования общей вязкости состава, в частности для повышения общей вязкости. Загуститель может быть неорганическим или органическим, синтетическим и несинтетическим. Загуститель может оказывать влияние на реологию, но не считается действующим модификатором реологии в контексте данной заявки. Реологически активные добавки, т.е. модификаторы реологии, отличаются от загустителей. Модификаторы реологии вызывают изменения вязкости в специфическом диапазоне скорости сдвига, что дает неньютоновскую текучую среду. Напротив, загустители вызывают повышение вязкости во всем диапазоне скорости сдвига путем увеличения только вязкости жидкой фазы (загустители жидкой фазы). Загустители обычно не изменяют свойства текучей среды (или реологию), по меньшей мере, в значительной степени.

В одном воплощении настоящего изобретения загуститель представляет собой органический загуститель, такой как полимерный загуститель, например синтетический органический загуститель. Такой органический загуститель может содержаться в количестве, находящемся в диапазоне 0,1-3,0 мас.%, таком как в диапазоне 0,2-2,0 мас.%, например 0,9-1,9 мас.%, 0,2-1,8 мас.%, 0,2-1,5 мас.%, 0,5-1,8 мас.% или 0,5-1,5%. Было обнаружено, что путем подбора количеств(а) и типа(ов) других компонентов, таких как увлажнитель, можно сохранить содержание органического загустителя на низком уровне, таком как менее 1,8 мас.% или менее 1,5 мас.%. Загустители можно подразделить на ассоциативные и неассоциативные. Ассоциативные загустители включают неспецифические взаимодействия гидрофобных концевых групп молекулы загустителя как друг с другом, так и с другими компонентами состава. Загуститель создает обратимую, динамическую сеть из молекул загустителя и других компонентов.

Неассоциативное сгущение - это сгущение за счет переплетения водорастворимых высокомолекулярных полимерных цепочек. Эффективность неассоциативного загустителя главным образом определяется молекулярной массой полимера. Составы, сгущенные неассоциативно, имеют псевдопластическую реологию с высокоэластичными свойствами. Однако такие системы могут иметь ограниченную текучесть и из-за высокой молекулярной массы также проблемы с совместимостью, такие как флокуляция.

Предпочтительным типом загустителя является ассоциативный загуститель, который обеспечивает такие свойства, как улучшенная текучесть и распределение по поверхности с образованием ровной пленки. До настоящего времени ассоциативные загустители использовались только в красках и покрытиях на водной основе. Ассоциативный загуститель может быть выбран из терполимеров стирола с малеиновым ангидридом (SMAT), гидрофобно модифицированных эмульсий, разбухающих в щелочах, (HASE), гидрофобно модифицированных полиэфирных загустителей (HMPE), гидрофобно модифицированных простых эфиров целлюлозы (HMHEC) и гидрофобно модифицированных этоксилированных уретанов (HEUR), известных также как PUR (полиуретановые) ассоциативные загустители. В одном воплощении ассоциативный загуститель является гидрофобно модифицированным этоксилированным уретаном. В другом воплощении ассоциативный загуститель является гидрофобно модифицированным полиацетальным полиэфиром (HM-PAPE).

Ассоциативные полиуретановые загустители - это синтетические загустители, которые могут иметь молекулярную массу в диапазоне 10000-100000 г/моль, таком как 15000-100000 г/моль. Обычно они содержат неионные гидрофобные полимеры, которые доступны либо в жидкой форме (например, в виде 50% раствора в воде и/или в органических растворителях), либо в форме порошка. ПУР полимеры получают путем взаимодействия диизоцианатов с диолами и гидрофобными блокирующими компонентами. Такие молекулы могут содержать гидрофобные конечные сегменты (концевые группы), несколько гидрофильных сегментов и уретановые группы. Полимер имеет на концах гидрофобные сегменты. Связывание средних сегментов друг с другом и с концевыми сегментами происходит, главным образом, за счет свободных гидроксильных групп сегментов с моно- или полиизоцианатами, образующими уретановые структуры, от названия которых происходит наименование данного класса продуктов. Примеры гидрофобных сегментов включают олеил, стеарил и додецилфенил. Гидрофильные сегменты могут содержать простые полиэфирные или сложные полиэфирные, например сложные полиэфирные малеиновые кислоты и этиленгликоля, и простые полиэфирные, такие как полиэтиленгликоль или производные полиэтиленгликоля. Однако простые полиэфирные являются предпочтительными гидрофильными сегментами, т.к. данные полимеры обеспечивают наилучшую химическую устойчивость и, следовательно, наилучшую стабильность вязкости при хранении краски. Полимерная цепь может быть расширена с помощью полиизоцианатов. Примеры возможных изоцианатов включают изофорондиизоцианат (IPDI), толуолдиизоцианат (TDI) и гексаметилендиизоцианат (HMDI). Ассоциативные PUR загустители действуют только путем взаимодействия с другими компонентами состава, такого как состав колоранта, или краска, или покрытие.

Наличие гидрофобных и гидрофильных групп в одной и той же молекуле PUR загустителя указывает на определенную поверхностную активность. При растворении в воде образование мицелл происходит в действительности выше характеристической концентрации. В отличие от мономерных поверхностно-активных веществ одна и та же молекула ассоциативного PUR загустителя может присутствовать в более чем одной мицелле. Это приводит к образованию структур, которые снижают подвижность молекул воды и увеличивают вязкость, что приводит к образованию гелеобразной структуры. Степень, в которой происходит ассоциация с частицами полимера, зависит от свойств гидрофобной группы и поверхностных свойств частиц эмульсии. Прочность структуры, построенной между ассоциативным PUR загустителем и частицей дисперсии, зависит от прочности ассоциации PUR загустителя с поверхностью частицы дисперсии. Ассоциативные загустители с несколькими гидрофобными функциональными группами являются очень эффективными загустителями с большим усилием сдвига.

Традиционные рецептуры красок на основе растворителей обычно демонстрируют свойства, близкие к ньютоновским текучим средам, и значительно отличаются в этом отношении от систем дисперсионных красок. В отличие от покрытий на водной основе покрытия на основе растворителей характеризуются растворенными молекулами смолы, а не диспергированными полимерными частицами. Следовательно, любой подобный тип ассоциативного сгущения, наблюдаемый для ассоциативных загустителей,

с частицами связующего в покрытиях на водной основе, представляется маловероятным в покрытиях на основе растворителей. Однако диспергированные частицы пигментов в покрытиях на основе растворителей обеспечивают адсорбционные центры для ассоциативных взаимодействий, что используют в случае ассоциативных загустителей при применении в покрытиях на основе растворителей (ассоциативные загустители на основе растворителей, SBAT), которые относятся к полимерам класса полиуретанов.

В одном воплощении настоящего изобретения состав колоранта содержит один или несколько жидких ассоциативных полимерных загустителей в диапазоне 0,1-3,0 мас.%, таком как 0,2-2,0 мас.%, например 0,2-1,8 мас.%.

В одном воплощении состав колоранта содержит один или несколько неионных жидких ассоциативных полимерных загустителей, таких как один или несколько неионных жидких ассоциативных загустителей на основе полиуретана, например гидрофобно модифицированного полиуретана. В одном примере неионный жидкий ассоциативный полимерный загуститель на основе полиуретана представляет собой раствор простого полиэфира уретана.

В одном воплощении настоящего изобретения состав колоранта содержит один или несколько жидких ассоциативных полимерных загустителей, содержащих глицериды, такие как C8-10 моно-, ди- и триэтоксированные глицериды, и оксирановые соединения, такие как фенилоксиран, полимер с оксираном или моно(3,5,5-триметилгексил)овый простой эфир.

В одном воплощении состав колоранта имеет pH в диапазоне 7-9,5, такой как в диапазоне 9-9,5 или в диапазоне 7-8,5. pH можно было изменить путем добавления регулятора pH. Состав колоранта может содержать регулятор pH, например, менее 1 мас.% от массы состава, например в диапазоне 0-1 мас.% или 0-0,57 мас.%, для доведения pH до значения в диапазоне 7-9,5, такой как гидроксид щелочного (щелочно-земельного) металла, такого как NaOH или другой регулятор pH.

В одном воплощении настоящего изобретения состав колоранта содержит один или несколько модификаторов реологии. Модификаторы реологии можно разделить на две группы по типу: содержащие частицы (диспергированные) и полимерные (растворенные). В одном воплощении модификатор реологии представляет собой содержащий частицы модификатор реологии, например, содержащий слоистый силикат(ы), такой как синтетический силикат со слоистой структурой, или высокодисперсный диоксид кремния, или модифицирующие реологию глинистые материалы, такие как аттапульгит, бентонит или лапонит. В одном воплощении модификатор реологии представляет собой неорганический модификатор реологии. В одном воплощении модификатор реологии представляет собой содержащий частицы неорганический модификатор реологии. В одном воплощении состав не содержит полимерных и/или органических модификаторов реологии, которые не являются ассоциативными загустителями, таких как акрилаты или простые эфиры целлюлозы.

Количество содержащего частицы или неорганического модификатора реологии может находиться в диапазоне 0-1,5 мас.%, более предпочтительно в диапазоне 0,1-1,5 мас.%, таком как 0,5-1,5 мас.%. Модификатор реологии, используемый в данной заявке, относится к веществу, которое обеспечивает, например, свойства, препятствующие осаждению. Модификатор реологии, таким образом, предотвращает осаждение веществ состава колоранта или краски и одновременно сохраняет текучесть состава. Модификатор реологии сохраняет низкую вязкость состава, и он эффективен даже в небольших количествах. Модификатор реологии может придавать составу тиксотропность, т.е. свойство разжижения при сдвиге в зависимости от времени. Такой состав может быть вязким в статичных условиях, но разжижаться или становиться менее вязким при встряхивании, перемешивании, сдвиге или приложении иного вида усилия. Такие текучие среды также можно называть неньютоновскими псевдопластическими текучими средами, которые демонстрируют изменение вязкости в зависимости от времени; причем чем дольше жидкость подвергается воздействию напряжения сдвига, тем ниже ее вязкость. Напротив, вязкость ньютоновской текучей среды не зависит от скорости сдвига. В одном примере вязкость неньютоновской текучей среды снижается с увеличением скорости сдвига. В другом примере неньютоновской текучей среды, обладающей тиксотропностью, вязкость снижается с увеличением скорости сдвига (гелевая кривая) и повышается с уменьшением скорости сдвига (золь-кривая), но не в той же степени, как в случае гелевой кривой. Если систему оставить при стоянии в течение некоторого времени, она возвращается к своей первоначальной вязкости (полная обратимость). Чем больше разница между гелевой кривой и золь-кривой, тем выше степень тиксотропности. В отличие от разжижения при сдвиге, которое не зависит от времени, тиксотропность зависит от времени.

В одном воплощении настоящего изобретения содержащий частицы и/или неорганический модификатор реологии представляет собой модификатор реологии на основе диоксида кремния, такого как пирогенный диоксид кремния, например гидрофильный пирогенный диоксид кремния. Высокодисперсный диоксид кремния может содержать частицы, т.е. являться содержащим наночастицы, которые будут ориентироваться в текучей среде и формировать гель, тем самым обеспечивая свойства, препятствующие осаждению, в красках как на основе растворителей, так и на водной основе. Было обнаружено, что частицы, особенно наночастицы, модификатора реологии, такого как высокодисперсный диоксид кремния, обеспечивают такую низкую вязкость, которая особенно подходит для таких типов универсальных колорантов, которые обсуждаются в данной заявке. Так, в одном воплощении настоящего изобретения со-

держаний частицы модификатор реологии содержит наночастицы. Как правило, наноматериалы - это химические вещества или материалы, которые производят и применяют в очень небольших масштабах. Согласно определению Европейского агентства по химикатам, их структуры имеют размер в диапазоне от приблизительно 1 до 100 нм по меньшей мере в одном измерении. Наноматериалы имеют уникальные и более выраженные характеристики по сравнению с таким же материалом без наноразмерных особенностей. Следовательно, физико-химические свойства наноматериалов могут отличаться от свойств крупноразмерного вещества или частиц большего размера.

В одном воплощении настоящего изобретения модификатор реологии на основе диоксида кремния содержит коллоидный диоксид кремния. Коллоидные диоксиды кремния обычно существуют в виде суспензий тонкодисперсных аморфных, непористых и обычно сферических частиц диоксида кремния в жидкой фазе. Коллоидные диоксиды кремния наиболее часто получают многостадийным способом, в котором раствор силиката щелочного металла частично нейтрализуют, что приводит к образованию центров нуклеации диоксида кремния. Субъединицы частиц коллоидного диоксида кремния обычно находятся в диапазоне 1-5 нм. Будут ли эти субъединицы соединяться вместе или нет, зависит от условий полимеризации. Первоначальное подкисление раствора жидкого стекла (силиката натрия) дает  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Коллоидный диоксид кремния можно применять для повышения времени выдержки состава.

Высокодисперсный диоксид кремния, известный также как пирогенный диоксид кремния, поскольку его получают в пламени, и он содержит микроскопические капли аморфного диоксида кремния, сплавленные в разветвленные, цепеобразные, трехмерные вторичные частицы, которые затем агломерируют в третичные частицы. Полученный порошок имеет чрезвычайно низкую насыпную плотность и высокую удельную поверхность. Высокодисперсный диоксид кремния является гидрофобным, так что он не смачивается водой, но смачивается смолой в краске на водной основе, что делает его идеальным в качестве добавки для модификации реологии, особенно для красок на водной основе.

В одном воплощении содержащий частицы и/или неорганический модификатор реологии, такой как гидрофильный высокодисперсный диоксид кремния, имеет удельную площадь поверхности в диапазоне  $50\text{-}600\text{ м}^2/\text{г}$ ,  $150\text{-}400\text{ м}^2/\text{г}$ ,  $200\text{-}400\text{ м}^2/\text{г}$  или  $150\text{-}250\text{ м}^2/\text{г}$ .

В одном воплощении состав колоранта содержит один или несколько антисептиков, предпочтительно в количестве менее 0,2 мас.% от общей массы состава, таком как менее 0,16 мас.%, например, в количестве в диапазоне 0,05-0,2 мас.% или 0,5-0,16 мас.%. Антисептик может представлять собой любую антисептическую или противомикробную добавку, подходящую для составов колоранта, или краски, или покрытия, такую как бактерицидное вещество, фунгицид или альгицид. Однако обычно вредные антисептики, такие как ПХФ (пентахлорофенолы), ПХБ (полихлорбифенилы) и формальдегид, естественно, не являются предпочтительными. Одна группа подходящих антисептиков включает антисептики на основе изотиазолинона, такие как 5-хлоро-2-метил-2Н-изотиазол-3-он (С(М)ИТ), 2-метил-2Н-изотиазол-3-он или 2-метилизотиазол-3(2Н)-он (МИТ), 1,2-бензизотиазол-3(2Н)-он (БИТ), 2-метил-1,2-бензизотиазол-3(2Н)-он (МБИТ), реакционная масса из 5-хлоро-2-метил-2Н-изотиазолин-3-она и 2-метил-2Н-изотиазол-3-она (3:1) (С(М)ИТ/МИТ), 2-октил-2Н-изотиазол-3-он типа 2-октил-изотиазол-3(2Н)-она (ОИТ) и 4,5-дихлоро-2-октил-2Н-изотиазол-3-она, 4,5-дихлоро-2-октилизотиазол-3(2Н)-она (ДСОИТ). Антисептики, используемые в испытаниях, проводимых в воплощениях настоящего изобретения, включают 2-метил-2Н-изотиазол-3-он и 1,2-бензизотиазол-3(2Н)-он.

Также примеры антисептиков включают йодопропинилбутилкарбамат, октилизотиазолинон, дихлорооктилизотиазолинон, н-бутилбензизотиазолинон, пиритион цинка и пиритион натрия.

Составы колорантов, раскрытые в данной заявке, могут также содержать минорные количества других компонентов, например, в количестве 0,1-10 мас.% или 0,1-5 мас.%, или 0,1-3 мас.%, или менее 5%, менее 3% или менее 1%.

В одном воплощении предложен способ получения универсального водного состава колоранта, раскрытого в данной заявке, который включает предоставление компонентов, таких как один или несколько пигментов, необязательно диспергирующая система, необязательно один или несколько неорганических наполнителей, необязательно один или несколько полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, необязательно один или несколько органических загустителей, необязательно один или несколько неорганических и/или содержащих частицы модификаторов реологии и любые другие необходимые компоненты, такие как один или несколько неорганических наполнителей, один или несколько антисептиков, один или несколько противовспенивающих агентов и т.п., объединение и диспергирование указанных компонентов с водой в качестве растворителя с получением универсального водного состава колоранта. Соотношения и/или количества компонентов могут быть такими, как раскрыто в воплощениях настоящего изобретения.

В одном воплощении настоящего изобретения предложен способ получения универсального водного состава колоранта, который включает предоставление одного или нескольких пигментов, диспергирующей системы, одного или нескольких полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, и перемешивание этих компонентов с получением универсального водного состава колоранта.

Компоненты могут быть добавлены в водный раствор, например в воду. Компоненты состава могут быть смешаны в водном растворе, или один или несколько из них могут быть смешаны перед добавлением в водный раствор, например в воду. В одном примере способ включает предоставление воды или другого водного раствора, в который следует добавлять эти компоненты.

Состав колоранта может представлять собой любые составы колорантов, раскрытые в данной заявке, например состав колоранта, содержащий

воду в диапазоне 20-65 мас.%,

один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-70 мас.%,

диспергирующую систему в диапазоне 2-30 мас.%,

один или несколько полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, в диапазоне 3-12 мас.%, имеющих среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1200 г/моль, такую как в диапазоне 1200-10000 г/моль, например 1200-3000 г/моль,

при этом состав содержит не более 0,5 мас.% малолетучих органических соединений (SVOC), предпочтительно не более 0,35 мас.%.

В одном воплощении способ получения универсального водного состава колоранта включает предоставление диспергирующей системы в виде единой добавки, содержащей один или несколько смачивающих агентов и один или несколько диспергирующих агентов, или один или несколько агентов, содержащих диспергирующие и смачивающие функциональные группы в одном агенте или в одной молекуле. "Единая добавка" означает, что не добавляют никаких других диспергирующих систем или диспергирующей и смачивающей добавки(добавок). Диспергирующая система может быть добавлена в воду первой, т.е. перед добавлением других компонентов, особенно пигментов, или вместе с пигментом(ами), или после того, как был добавлен пигмент(ы), но перед добавлением других компонентов. Было обнаружено, что лучше всего добавлять диспергирующую систему сразу после добавления воды, но перед добавлением пигментов. Другие варианты приводят к замедлению процесса производства и могут привести к получению менее однородного конечного продукта. Одно из воплощений включает добавление диспергирующей системы в водный раствор, например в воду, и предпочтительно перемешивание и/или растворение диспергирующей системы перед добавлением других компонентов, или перед добавлением какого-либо пигмента(ов).

В одном воплощении способ получения универсального водного состава колоранта включает предоставление диспергирующей системы в виде двух или трех добавок, содержащих один или несколько смачивающих агентов и один или несколько диспергирующих агентов, или одну или несколько добавок, содержащих диспергирующие и смачивающие функциональные группы в одном агенте или в одной молекуле.

Универсальный водный состав колоранта, раскрытый в данной заявке, может применяться в способе колеровки базовой краски.

В одном воплощении способ включает

предоставление базовой краски,

предоставление универсального водного состава колоранта,

добавление количества универсального водного состава колоранта в базовую краску и

перемешивание с получением колерованной краски.

В одном воплощении настоящего изобретения предложена колерованная краска, содержащая универсальный водный состав колоранта, описанный в данной заявке. Колерованную краску можно получить способами, описанными в данной заявке.

Базовая краска может представлять собой любую подходящую базовую краску, известную в уровне техники. Такие базовые краски, как правило, доступны в продаже и предназначены для колеровки, например, в пункте розничных продаж. Таким образом, ясно, что базовая краска изначально не колерована, но может включать диапазон цветов стандартного типа, таких как белая, полубелая или прозрачная. Кроме того, очевидно, что состав колоранта не является краской, такой как базовая краска или колерованная краска.

Покупатель может выбрать желаемый цвет конечной краски. Количество и тип одного или нескольких составов колорантов для получения желаемого цвета подается, например, компьютерной системой или системой с ручным управлением, и поданный тип(ы) и количество(а) состава(ов) колоранта(ов) добавляют в емкость, содержащий базовую краску, например, через отверстие в крышке емкости. Отверстие закрывается, затем содержимое емкости перемешивается смесителем, так что колорант(ы) равномерно перемешивается с базовой краской, и получается желаемый цвет краски. Универсальный колорант может быть добавлен в практически любые типы базовых красок.

#### Примеры

В данном изобретении приводится описание способов испытания составов колоранта.

Испытание на истирание.

Испытание на истирание можно использовать для проверки стабилизации частиц пигмента. Его можно использовать для оценки совместимости концентратов пигментов, склонности частиц пигментов к флокуляции или явлению всплывания пигмента. Испытание на истирание описано в "Additives for Wa-

terborne Coatings, Wernfried Heilen et al., Hannover: Vincentz Network, 2009 (European Coatings Tech Files), с. 27, 34-35" следующим образом.

Участок влажной, но частично сухой пленки краски растирают пальцем или кистью. Если пигменты отделились или сильно флокулировались, то данная механическая процедура истирания восстанавливает однородное распределение пигмента. Вязкость сухой пленки уже сильно возрастет. Однородное распределение частиц пигмента, таким образом, стабилизируется. Цветовая разница в сравнении с неистертой пленкой является показателем отделения или флокуляции пигмента. Цветовую разницу обычно оценивают как "разделение" хроматичности  $\Delta E$  ( $\Delta E$  является безразмерной величиной). В случае  $\Delta E$  менее 0,5, цветовая разница не различима визуально. Для автомобильной промышленности требуется  $\Delta E < 0,3$ . В диапазоне от 0,5 до 1,0 цветовая разница визуально различима лишь незначительно. Для красок для архитектурных покрытий  $\Delta E < 1,0$  является все еще приемлемым, но значения  $\Delta E$  больше 1 неприемлемы.

В табл. 1 приведены результаты испытаний, в которых 2 мл колоранта согласно воплощениям настоящего изобретения добавляли в 90 мл белой базовой краски.

Таблица 1

Колорант	$\Delta E$ истирания в краске на водной основе	$\Delta E$ истирания в краске на основе растворителей
PY42 желтый железноокислый пигмент	0,05	0,07
PY138 хинофталоновый желтый	0,68	0,43

Определение малолетучих органических соединений (SVOC) согласно ISO 11890-2 (2013) (CEPE).

Подготовка образца.

Следует использовать органический растворитель, подходящий для разбавления образца. Его чистота должна составлять по меньшей мере 99 мас.%. Рекомендованным растворителем для разбавления является 100%-ный метанол. Если необходимо, образец можно перемешивать в течение 30 мин с помощью ультразвука для достижения однородной жидкой фазы или с помощью механического перешивания в течение 2 ч, после чего осуществляют стадию центрифугирования или фильтрации с помощью фильтра ПТФЭ для красок, содержащих крупные нерастворенные частицы. В случае невозможности получения однородной жидкой фазы с помощью 100%-го метанола, необходимо использовать другой подходящий растворитель для разбавления, например ацетонитрил или тетрагидрофуран.

Примечание. В качестве маркерных соединений необходимо использовать н-тетрадекан (н-C14) и н-докозан (н-C22). Может потребоваться подготовка маркерного раствора, содержащего данные соединения, в ацетоне из-за ограниченной растворимости н-докозана в ацетонитриле.

Капиллярная колонка.

Предпочтительная выбранная колонка должна быть изготовлена из высокодисперсного диоксида кремния, покрытого 5% фенил-/95% диметил-полисилоксаном (малополярный тип, DB5 или аналог).

Можно использовать колонку, покрытую 100% диметилполисилоксаном (неполярный тип, DB1 или аналог), если показано, что колонка лучше работает для преимущественно неполярных компонентов краски.

Примечание. Подходящую комбинацию длины колонки (30 м или 60 м), диаметра и программы температуры следует подобрать так, чтобы соединения в образце и маркерах элюировали в порядке повышения их температур кипения. Можно использовать колонку длиной 60 м для улучшения степени элюирования для колонки малополярного типа.

Термостат.

Начальная температура термостата: 40-100°C.

Изотермическое время выдержки: 2-5 мин.

Скорость нагрева: 3-20°C/мин.

Конечная температура термостата: 280-325°C.

Изотермическое время выдержки: более 2 мин.

Скорость потока в колонке: 1-2 мл/мин.

Детектор.

Идентификация с помощью масс-спектрометра.

Количественное определение с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД).

Температура ПИД: конечная температура термостата или выше.

Газ-носитель: гелий.

Система горячего ввода: температура инжектора: 250-280°C, объем ввода: 1-2 мкл.

Калибровка.

Предпочтительным внутренним стандартом для количественного анализа пиков SVOC должен быть н-тетрадекан (н-C14). Альтернативный внутренний стандарт, 1,2-диэтоксиэтан (также называемый диэтиловым простым эфиром этиленгликоля), можно использовать для достижения улучшенных показателей извлечения при проведении анализа красок на водной основе.

Примечание. Если методики калибровки выполняют надлежащим образом, выбор внутреннего стандарта не должен оказывать влияния на результат испытаний. Однако важно убедиться, что внутренний стандарт не перекрывает и не скрывает какие-либо пики из самого образца. Поэтому он должен продемонстрировать полное отделение от других пиков на хроматограмме. Таким образом, доступен большой выбор внутренних стандартов, но внутренние стандарты, имеющие очень низкие температуры кипения (например, ацетон) или очень высокие температуры кипения (C22 и более), должны быть исключены во избежание любых мешающих явлений в инжекторе.

Все SVOC должны быть идентифицированы, если это возможно, и затем необходимо провести их количественное определение с помощью калибровочных стандартов, как описано для VOC в ISO 11890-2, или с помощью их коэффициентов относительной чувствительности. Количественное определение оставшихся не отнесенными пиков SVOC проводят с помощью коэффициента чувствительности диэтилдипата, выраженного в эквивалентных единицах диэтилдипата.

Содержание SVOC было измерено для колорантов по воплощениям настоящего изобретения. Например, колорант, содержащий дикетопирролопиррол, пигмент PR254, показал значение SVOC 1,9 г/л, а колорант, содержащий синтетический гидратированный оксид железа, желтый пигмент PY42, показал значение SVOC 6,0 г/л, что соответствует 0,15 мас.% и 0,34 мас.%.

Стабильность колоранта в дозирующем устройстве.

Было отмечено, что при смешивании вязкость испытываемых составов колорантов повышалась в меньшей степени по сравнению с образцами сравнения. Кроме того, интенсивность цвета и оттенок оставались стабильными, в то время как в образцах сравнения они заметно менялись.

Как уже обсуждалось, недостаток известных колорантов состоит в том, что их вязкость, оттенок и интенсивность цвета могут меняться при стоянии в дозирующем устройстве из-за перемешивания колоранта в емкости. Для оценки стабильности колоранта в отношении перемешивания в испытаниях применяли способ, известный как "Испытание на роликовом стенде".

1. Испытание колоранта на роликовом стенде.

Оборудование и материалы:

роликовый стенд,

банка с крышкой (например, высотой 90 мм, диаметром 70 мм),

вискозиметр KU (единицы Кребса),

колорант согласно воплощению настоящего изобретения

колорант сравнения.

Способ испытания.

Колорант (примерно 250 мл) заливают в банку и банку закрывают. Количество колоранта должно быть достаточным для того, чтобы можно было измерить KU вязкость, но при этом банка не должна быть заполнена доверху.

Скорость роликового стенда регулируют так, что скорость вращения банки составляет 30 об/мин.

Банку помещают на роликовый стенд на 1 неделю. Через 1 неделю банку снимают с роликового стенда и открывают крышку. Оценивают внешний вид колоранта, контролируют такие особенности, как присутствие колоранта на стенках или наличие углубления в центре колоранта.

После визуальной оценки колорант перемешивают шпателем до достижения однородного состояния и измеряют KU вязкость (в единицах Кребса).

После роликового стенда проверяют интенсивность и оттенок цвета путем добавления колоранта (2 об.%) в белую базовую краску и перемешивания в течение 2 мин на вибрационной установке. Наносят мазок на растянутую бумагу с помощью аппликатора размером 150 мкм и дают высохнуть досуха при комнатной температуре. Оттенок цвета и его интенсивность определяют в сравнении с образцом того же колоранта, который не подвергали испытанию на роликовом стенде.

Результаты испытания и один пример проведенной оценки представлены в табл. 2.

Таблица 2

Испытание	Результат	Оценка
Визуальное наблюдение	однородный углубление в центре	приемлемо (однородный) неприемлемо (неоднородный)
Изменение KU вязкости (ASTM D 5895-03)	менее +15 KU по сравнению с оригиналом более +15 KU по сравнению с оригиналом	приемлемо неприемлемо
$\Delta E$ (Cielab, D65)	$\Delta E < 1,5$ $\Delta E > 1,5$	приемлемо неприемлемо
Изменение интенсивности цвета ( $\Delta$ интенсивность, %)	$< +5$ % $> +5$ %	приемлемо неприемлемо
Пример результатов		
Колорант	Колорант PO73	Колорант PO73 для сравнения
Испытание на роликовом стенде	результат	результат
Визуальное наблюдение	однородный	приемлемо (однородный)
Изменение KU вязкости	-2 (приемлемо)	+37 (неприемлемо)
$\Delta E$ (Cielab, D65)	0,3 (приемлемо)	2,3 (неприемлемо)
$\Delta$ Интенсивность, %	-0,7 (приемлемо)	-13,2 (неприемлемо)

## 2. Влияние колоранта на время высыхания колерованной алкидной краски.

Применяют способ испытаний согласно ASTM D 5895-03. Стандартные методы испытаний для оценки времени высыхания или отверждения при образовании пленки из органических покрытий с использованием механических регистрирующих устройств.

Условия испытания.

Толщина влажной пленки 300 мкм (условия высыхания: 25°C, относительная влажность 50%, 24 ч).

Испытуемая краска: Panssarimaali C-base (алкидная краска на основе растворителя, прозрачная базовая краска).

Испытуемый оттенок: колоранты согласно воплощениям настоящего изобретения, добавляемые в краску в об. %:

ламповая сажа (Pbk7) - 1,91%,

синтетический красный оксид железа (PR101) - 1,18%,

хинофталоновый желтый (PY138) - 2,26%,

желтый железнокислый, желтый пигмент (PY42) - 1,38%.

В качестве образца сравнения используют коммерчески доступный универсальный колорант с очень низким содержанием VOC того же цвета, что и колоранты согласно воплощениям настоящего изобретения.

Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты	текучий	без пыли	сухой на ощупь	полностью сухой
испытуемый оттенок	9 мин	37 мин	3 ч	8ч
образец сравнения	23 мин	3 ч 25 мин	11 ч 45 мин	>24 ч

Было установлено, что колоранты согласно воплощениям настоящего изобретения, содержащие полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, обеспечивали заметно более короткое время высыхания колерованной алкидной краски по сравнению с колорантом сравнения. Вероятнее всего, это обусловлено применением в воплощениях настоящего изобретения полиэфира с более высокой молекулярной массой.

## 3. Влияние колоранта на KU вязкость колерованных красок на водной основе.

Методика испытания.

В краску добавляли 10 об. % колоранта и перемешивали на вибрационном столике в течение 2 мин. KU вязкость измеряли согласно ASTM D562-01 через день после колеровки. При проведении испытаний использовали базовую краску марки Euro 20 C-base. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Краска	Колорант	Вязкость, KU
Euro 20 C-base (стиролакрилатная краска на водной основе)	-	120
	PY74, Арилид желтый	120
	PY74 образец сравнения	83
	PY138, хинофталоновый желтый	111
	PY138 образец сравнения	92
	PW6, титановый белый	107
	PW6 образец сравнения	90

Было отмечено, что колоранты согласно воплощениям настоящего изобретения снижают вязкости колерованной краски на водной основе меньше, чем образцы колорантов сравнения.

В качестве образца сравнения использовали коммерчески доступный универсальный колорант с очень низким содержанием VOC того же цвета, что и колоранты согласно воплощениям настоящего изобретения. В табл. 5 приведены составы испытываемых колорантов.

Таблица 5

Колорант	PY42	PBк7	PO73	PR254	PY74
Исходный материал	%	%	%	%	%
Вода	32,78	32,78	39,53	26,40	36,78
Диспергирующая добавка 1		22,13	1,53	21,91	16,98
Диспергирующая добавка 2	4,28		2,95		
Диспергирующая добавка 3			3,93		
Диспергирующая добавка 4		1,60			
Лецитин		4,39			
Полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу	5,97	4,28	8,51	9,96	7,63
Противовспениватель	0,80	0,84	1,06	1,00	1,04
NaOH, 19%	0,50	0,44	0,68		0,22
Ассоциативный полимерный загуститель	0,28	0,09	1,04	0,60	1,90
Антисептик	0,13	0,14	0,15	0,13	0,14
Неорганический наполнитель каолин		4,70	32,50		5,16
Модификатор реологии на основе диоксида кремния		0,07	0,12		0,07
Неорганический наполнитель тальк		9,51			
Пигмент PY42, желтый железноокислый	55,27				
Пигмент PO73, пирроловый оранжевый			8,00		
Пигмент PBк7, ламповая сажа		19,03			
Пигмент PY74, арилид желтый					30,08
Пигмент PR254, пирроловый красный				40,00	
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Диспергирующая добавка 1 представляла собой модифицированный простой полиэфир с группами, имеющими высокое сродство к пигменту (полиэфирфосфат). Диспергирующая добавка 2 представляла собой сополимер с аффинными в отношении пигмента группами, имеющими кислотное число 5 мг КОН/г. Диспергирующая добавка 3 представляла собой блок-сополимер с аффинными в отношении пигмента группами, имеющими кислотное число 3 мг КОН/г. Диспергирующая добавка 4 представляла собой N-C8-18(с четным числом атомов)-алкиламидопропилбетаин.

Диспергирующие добавки 2 и 3 были проанализированы методом ГХ-МС (газовой хроматографии/масс-спектрометрии), как представлено в табл. 6.

Таблица 6

Компоненты, распознанные методом ГХ-МС	2	3
Толуол	-	+
2-метилфенол	+	-
2-этилгексилглицидиловый эфир	-	+
1,3-дигидро-5-метил 2Н-бензимидазол-2-он	+	-
Метилловый эфир триэтиленгликоля	+	-
Монометилловый эфир пентаэтиленгликоля	+	-
Dowanol DPNB (н-бутиловый эфир дипропиленгликоля)	+	-
Диизоцианат толуола, TDI	+	-

Полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, представлял собой полиэфирный увлажнитель, имеющий среднюю молекулярную массу примерно 1500 г/моль. Ассоциативный полимерный загуститель представлял собой полиуретановый ассоциативный загуститель.

Высыхание колоранта.

Колоранты добавляют в краски через форсунку дозирующего устройства. Важно, чтобы они не высыхали быстро в форсунках дозирующего устройства для того, чтобы колоранты можно было дозировать в правильных количествах для достижения желаемого тона краски.

Данное испытание было разработано для проверки того, как быстро высыхает колорант в открытой форсунке. Если такое происходит, возникнут проблемы с точностью добавления колоранта в краску через дозирующее устройство. Данное испытание также можно применять для оценки влияния увлажнителя на высыхание колоранта.

Оборудование и материалы.

Пластиковый шприц объемом 10 мл, внутренний диаметр насадки шприца 1 мм.

Стойка фиксации шприца в правильном положении (насадкой вниз).

Колорант по настоящему изобретению.

Колорант сравнения (не содержащий VOC коммерчески доступный колорант того же цвета).

Описание испытания.

Набирают 5 мл колоранта в шприц объемом 10 мл. Очищают путем протирки наружную часть насадки шприца от колоранта. Помещают шприц в стойке так, что насадка направлена вниз.

Подготавливают 2 параллельных образца колоранта и соответствующих им образцов колорантов сравнения. Оставляют шприцы на 24 и 48 ч на стойке при температуре 23°C и 50% относительной влажности воздуха. Через 24 и 48 ч выдавливают колоранты из шприцев.

В табл. 7 приведена оценочная шкала, используемая для оценки результатов.

Таблица 7

Наблюдение	Результат	Оценка
Колорант выходит легко, нет признаков высыхания на насадке	1	работает в дозирующем устройстве
Колорант выходит из шприца, но есть незначительные признаки высыхания на насадке	2	не работает надлежащим образом в дозирующем устройстве
Колорант выходит из шприца, но есть явные признаки высыхания на насадке	3	не работает в дозирующем устройстве
Колорант не выходит, насадка заблокирована	4	не работает в дозирующем устройстве

Результаты представлены в табл. 8.

Таблица 8

Колорант	результаты через 24 часа	результаты через 48 часов
PR254 (содержит 8 % увлажнителя)	4	4
PR254 (содержит 10 % увлажнителя)	1	1
PR254 образец сравнения	1	2

Результаты в табл. 8 показывают, что, при использовании колоранта в дозирующем устройстве, добавление увлажнителя увеличивает время высыхания колоранта, и что высыхание можно сохранять на том же уровне или делать лучше по сравнению с образцом сравнения колоранта, доступного на рынке. Влияние увлажнителя может зависеть от пигмента.

Стабильность при хранении.

Важно, что приготовленный колорант остается однородным и что не происходит осаждения пигмента так, что колорант нелегко повторно перемешать до получения однородности в течение всего предполагаемого срока годности.

Испытанию подвергали две различные формулы (составы 1 и 2), представленные в табл. 9. При разработке колорантов было отмечено, что, например, с пигментом PG17, количества увлажнителя и даже неорганического наполнителя оказывали сильное влияние на стабильность при хранении, особенно на свойство осаждения пигмента. Данный эффект является неожиданным, т.к. обычно ожидают, что количество увлажнителя оказывает влияние только на высыхание самого колоранта, а количество неорганического наполнителя - на вязкость колоранта, но не ожидается, что хотя бы какой-то из них улучшает свойство осаждения пигмента в колоранте. Также необходимо отметить, что в формуле 2 количество ассоциативного полимерного загустителя тоже можно было бы снизить, что обычно увеличивает осаждение пигмента.

Улучшенное свойство осаждения в формуле 2 по сравнению с формулой 1 можно видеть из результатов испытания на осаждение пигмента. Наиболее заметное отличие состоит в том, что количество увлажнителя и количество неорганического пигмента выше в формуле 2, что приводит к меньшему осаждению пигмента во время хранения колоранта в течение 1 месяца как при комнатной температуре (23°C), так и при повышенной температуре (50°C).

Таблица 9

Формула колоранта с пигментом PG17	1	2
	%	%
вода	32,0	22,7
Диспергирующая добавка 2	3,2	3,4
Антисептик	0,1	0,1
Полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу	3,0	8,0
Противовспениватель	0,5	0,5
19 % р-р NaOH	0,4%	0,3
Модификатор реологии на основе диоксида кремния	1,8	1,8
Пигмент PG 17 (оксид хрома зеленый)	57,0	55,0
Ассоциативный полимерный загуститель	2,0	1,2
Неорганический наполнитель (каолин)	-	7,0
Всего, в мас. %	100,0	100,0

Стабильность при хранении составов испытывали через 1 месяц при температуре 23°C/50°C. Осаждение пигмента для состава 1 составляла 6/4 и для состава 2 составляла 10/10. Шкала оценки осаждения пигмента представлена в табл. 10.

Таблица 10

Описание	Результат
Отсутствие изменений по сравнению с первоначальным состоянием (идеальная суспензия)	10
Явное осаждение пигмента, но невязкий; легко гомогенизировать при перешивании шпателем	8
Явное осаждение пигмента, невязкий; необходимо приложить усилие для перемещении шпателя в стороны при осаждении пигмента; все еще легко гомогенизировать шпателем	6
Явное осаждение пигмента, вязкий; но все еще легко гомогенизировать шпателем	4
Явное осаждение пигмента; трудно гомогенизировать шпателем	2
Явное осаждение пигмента; невозможно гомогенизировать шпателем	0

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Универсальный водный состав колоранта, содержащий воду в диапазоне 20-65 мас.%, один или несколько пигментов в диапазоне 1,8-70 мас.%, диспергирующую систему в диапазоне 2-30 мас.%, один или несколько полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, в диапазоне 3-12 мас.%, имеющих среднюю молекулярную массу 1400-1600 г/моль, при этом состав содержит не более 0,5 мас.% малолетучих органических соединений (SVOC).
2. Универсальный водный состав колоранта по п.1, содержащий не более 0,35 мас.% малолетучих органических соединений (SVOC).

3. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, в котором полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, имеет среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1400 г/моль или по меньшей мере 1500 г/моль, предпочтительно примерно 1500 г/моль.

4. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, представляет собой простой полиэфирный увлажнитель.

5. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, содержащий увлажнитель в количестве, находящемся в диапазоне 3,75-10 мас.%, 4-10 мас.% или 6-10 мас.% или в диапазоне 9-12 мас.%, предпочтительно 6-12 мас.%.

6. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, в котором полимерный увлажнитель, содержащий ОН-функциональную группу, не является алкоксилатом глицерина.

7. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, в котором диспергирующая система содержит одну или несколько диспергирующих и смачивающих добавок, где одна или несколько диспергирующих и смачивающих добавок содержит как смачивающие, так и диспергирующие функциональные группы в одном соединении или в разных соединениях, и где одна или несколько диспергирующих и смачивающих добавок содержит аффинные в отношении пигмента группы, которые предпочтительно не содержат N-содержащую группу(групп) и более предпочтительно представляют собой карбоновую кислоту или изоцианат.

8. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, содержащий диспергирующую систему в диапазоне 3-15 мас.%, предпочтительно 3-10 мас.%, более предпочтительно 3-5 мас.% и один или несколько полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, в диапазоне 4-10 мас.%.

9. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, в котором диспергирующая система содержит одну или несколько диспергирующих и смачивающих добавок, выбранных из модифицированного, например ОН-модифицированного, простого или сложного полиэфира с аффинной в отношении пигмента группой(ами), предпочтительно сложного эфира или простого эфира карбоновой кислоты с гидроксильной функциональной группой с аффинной в отношении пигмента группой(ами), полиэфирфосфата или фенилполимера с эпоксидными моноалкиловыми сложными эфирами; сополимера с аффинной в отношении пигмента группой(ами); блок-сополимера с аффинной в отношении пигмента группой(ами); поли(окси-1,2-этандил), альфа-изотридецил-омега-гидрокси-, фосфата; этоксилированной жирной кислоты (неионной), предпочтительно полигликолевого сложного эфира рицинолеиновой кислоты; 1-пропанаминий, 3-амино-N-(карбоксиметил)-N,N-диметил-, N-C8-18(с четным числом атомов) ацилпроизводных (амфотерных) и лецитина, такого как соевый лецитин, и сополимера с аффинными в отношении пигмента группами, имеющими кислотное число 3-7 мг КОН/г, предпочтительно примерно 5 мг КОН/г, где сополимер предпочтительно является продуктом реакции полиэтиленгликоля и толуол-диизоцианата; и блок-сополимера с аффинными в отношении пигмента группами, предпочтительно имеющими аминное число 2-5 мг КОН/г, более предпочтительно примерно 3 мг КОН/г, где блок-сополимер предпочтительно является продуктом реакции 2-этилгексилглицидилового эфира и бутил-о-толилового эфира.

10. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, который содержит один или несколько органических загустителей в диапазоне 0,1-3,0 мас.%, предпочтительно 0,2-2,0 мас.%, более предпочтительно 0,2-1,8 мас.% или 0,2-1,5 мас.%, и в котором органический загуститель представляет собой один или несколько жидких ассоциативных полимерных загустителей, содержащих глицириды, предпочтительно C8-10 моно-, ди- и триэтоксилированные глицириды; и оксирановое соединение, предпочтительно фенилоксиран, полимер с оксираном или моно(3,5,5-триметилгексил)овый эфир, более предпочтительно жидкий ассоциативный полимерный загуститель содержит один или несколько неионных жидких ассоциативных полимерных загустителей, предпочтительно неионных жидких ассоциативных полимерных загустителей на основе полиуретана.

11. Универсальный водный состав колоранта по п.10, в котором жидкий ассоциативный полимерный загуститель содержит один или несколько жидких ассоциативных полимерных загустителей, выбранных из терполимеров стирола и малеинового ангидрида (SMAT), гидрофобно модифицированных эмульсий, разбухающих в щелочах, (HASE), гидрофобно модифицированных полиэфирных загустителей (HMPE), гидрофобно модифицированных простых эфиров целлюлозы (HMHEC) и гидрофобно модифицированных этоксилированных уретанов (HEUR).

12. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, который не содержит гликолей с низкой молекулярной массой, предпочтительно гликолей, имеющих молекулярную массу примерно 1000 г/моль или менее 1000 г/моль, менее 700 г/моль, или менее 500 г/моль, или менее 200 г/моль, и/или который не содержит связующее, такое как кетональдегидная смола или акрилатное связующее.

13. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, в котором состав содержит один или несколько неорганических и/или содержащих частицы модификаторов реологии, предпочтительно модификатор реологии на основе диоксида кремния, более предпочтительно гид-

рофильный высокодисперсный диоксид кремния, в диапазоне 0,1-1,5 мас.%, предпочтительно имеющих удельную площадь поверхности в диапазоне 50-600 м<sup>2</sup>/г.

14. Универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов, содержащий один или несколько неорганических наполнителей в диапазоне 1-43 мас.%, предпочтительно 5-40 мас.%, или 10-35 мас.%, или 5-20 мас.%, в котором предпочтительно неорганический наполнитель содержит карбонат кальция, сульфат кальция, предпочтительно гипс и ангидрит, сульфат бария, глинистые минералы, предпочтительно тальк, слюду, каолин/каолинит, диоксид кремния (кремнезем), диатомитовый кремнезем, доломит, синтетические силикатные волокна или их сочетание, в котором более предпочтительно неорганический наполнитель состоит из каолина или содержит каолин, предпочтительно в диапазоне 2-25 мас.%, 4,5-20 мас.%, более предпочтительно в диапазоне 4,5-15 мас.%, наиболее предпочтительно 4,5-10 мас.%

15. Колерованная краска, содержащая универсальный водный состав колоранта по любому из предшествующих пунктов.

16. Способ получения универсального водного состава колоранта, включающий предоставление одного или нескольких пигментов, диспергирующей системы, одного или нескольких полимерных увлажнителей, содержащих ОН-функциональную группу, и перемешивание этих компонентов с получением универсального водного состава колоранта по любому из пп.1-14.

17. Способ по п.16, включающий предоставление диспергирующей системы в виде единой добавки, содержащей один или несколько смачивающих агентов и один или несколько диспергирующих агентов, или один или несколько агентов, содержащих диспергирующие и смачивающие функциональные группы в одном агенте или в одной молекуле.

18. Способ по п.16 или 17, включающий добавление диспергирующей системы в водный раствор или воду перед добавлением любых других компонентов или перед добавлением любого пигмента(ов).

19. Способ колеровки базовой краски, включающий предоставление базовой краски, предоставление универсального водного состава колоранта по любому из пп.1-14, добавление количества универсального водного состава колоранта в базовую краску и перемешивание с получением колерованной краски.

