

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 664**

51 Int. Cl.:  
**C01G 49/02** (2006.01)  
**C04B 14/30** (2006.01)  
**C08F 220/28** (2006.01)  
**C09C 1/22** (2006.01)  
**C09C 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08102855 .7**  
96 Fecha de presentación: **21.03.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1972601**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.09.2008**

54 Título: **SUSPENSIÓN PIGMENTARIA QUE PRESENTA UNA FUERZA DE TINTADO MEJORADA.**

30 Prioridad:  
**21.03.2007 FR 0753955**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.11.2011**

73 Titular/es:  
**CHRYSO S.A.S.**  
**19, PLACE DE LA RÉSISTANCE**  
**92440 ISSY-LES-MOULINEAUX, FR**

72 Inventor/es:  
**Eychenne-baron, Christophe;**  
**Malbault, Olivier y**  
**Hivert, Jean-Jacques**

74 Agente: **Curell Aguila, Marcelino**

ES 2 368 664 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Suspensión pigmentaria que presenta una fuerza de tinto mejorada.

5 La presente invención se refiere a la utilización de dispersantes de tipo policarboxilato de polióxido de alquileo (PCP) para mejorar la fuerza de tinto de suspensiones pigmentarias, y a las suspensiones pigmentarias así obtenidas.

10 Una suspensión pigmentaria comprende generalmente un disolvente, lo más frecuentemente agua, unos pigmentos y eventualmente un agente fluidificante para reducir la viscosidad y/o aumentar la concentración pigmentaria. La fuerza de tinto es una propiedad esencial de composiciones pigmentarias. Define la cantidad de composición pigmentaria necesaria para la obtención de un matiz de tinto buscado.

15 Para la mayoría de las aplicaciones, se prefiere disponer de una suspensión pigmentaria que presenta una fuerza de tinto elevada. Esto no solo representa un factor de ahorro, sino que se limita entonces la aportación de materia a la composición a teñir. Este último factor es particularmente importante para los materiales de fraguado hidráulico, cuya formulación optimizada puede ser muy sensible a la presencia de iones.

20 La solicitud de patente US 2007/0022914 propone añadir unos polivinilalcoholes parcial o totalmente hidrolizados, o unos compuestos azufrados o fosforados a unas suspensiones pigmentarias con el fin de mejorar su fuerza de tinto.

Estos compuestos embargo no son totalmente satisfactorios.

25 La solicitud de patente EP 0 567 214 describe la utilización de un copolímero obtenido mediante la polimerización de ácido metacrílico, de metacrilatos y de estireno a título de dispersante de pigmentos.

30 Estos compuestos pueden plantear sin embargo ciertos problemas debido a su contenido residual en monómero. Por otro lado, el carácter hidrófobo limita su absorción en la superficie de las partículas de pigmentos polares y por lo tanto su capacidad de dispersión.

La patente US nº 6.596.816 propone unos dispersantes para pigmentos a base de acrilatos de alquileo en los que por lo menos una parte de los grupos éster se transforma en amidas mediante aminólisis.

35 El documento US 2007/0022914 describe una combinación pigmento/adyuvante que tiene una fuerza de tinto mejorada. Los adyuvantes orgánicos mencionados son los polivinilalcoholes completa o parcialmente hidrolizados, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y alquilsulfonatos en forma de sus sales alcalinas o sus mezclas.

40 El objetivo de la presente invención es por lo tanto proponer una suspensión pigmentaria que tiene una fuerza de tinto mejorada.

Este objetivo se alcanza mediante la adición de un polímero de tipo policarboxilato de polióxido de alquileo (PCP) a la suspensión pigmentaria.

45 Asimismo, según un primer aspecto, la invención tiene como objeto una suspensión acuosa pigmentaria que comprende por lo menos un copolímero en peine de cadena principal policarboxilato que contiene unas cadenas laterales injertadas de polióxido de alquileo.

50 Sin pretender estar vinculado por cualquier teoría, se supone que este efecto inesperado se basa en particular en una acción dispersante con el policarboxilato de polióxido de alquileo, gracias a la cual se puede prevenir la aglomeración de las partículas de pigmentos. Se obtiene entonces una suspensión pigmentaria que comprende unas partículas pigmentarias de tamaño centradas en una granulometría que permite maximizar la fuerza de tinto.

55 Las suspensiones pigmentarias son generalmente unas dispersiones acuosas. Sin embargo, la suspensión puede, llegado el caso, contener asimismo en cantidad menor otro u otros disolventes miscibles en agua.

60 Con el término "pigmento" se entiende designar unos compuestos colorantes no solubles en el disolvente seleccionado. Generalmente, se trata principalmente de compuestos minerales, y en particular de óxidos y/o de hidróxidos de metal. Se pueden citar en particular los óxidos de hierro, los óxidos de cromo, los óxidos de titanio, el azul de cobalto, los óxidos mixtos de metal y el negro de carbono. Los pigmentos particularmente preferidos son los de óxidos de hierro.

65 Entre estos pigmentos se prefieren muy particularmente los utilizados para colorear los materiales de construcción tales como el cemento, el mortero, el hormigón y el yeso. Dichos pigmentos están comercializados por ejemplo por la compañía Lanxess con la denominación Bayferrox 420, Bayferrox 110 y Bayferrox 330, que corresponden respectivamente a la coloración amarilla, roja y negra.

Evidentemente, la suspensión puede contener uno o varios pigmentos diferentes.

5 Generalmente, la suspensión pigmentaria presenta un contenido de 30 a 90, preferentemente de 40 a 70 y muy particularmente de 50 a 60% en peso de pigmento con respecto a la suspensión total.

10 Según la invención, la suspensión pigmentaria contiene además uno o unos polímeros policarboxilato de polióxido de alquileno. Con el término "policarboxilato de polióxido de alquileno" se entiende designar unos copolímeros en peine de cadena principal policarboxilato que contienen unas cadenas laterales injertadas de polióxido de alquileno. Estos polímeros se denominan frecuentemente mediante la abreviatura PCP. Se conocen como dispersantes denominados superplastificantes y están disponibles comercialmente, en particular de la compañía CHRYSO (por ejemplo CHRYSO®Fluid Optima 200, CHRYSO®Fluid Optima 206).

15 Los policarboxilatos de polióxido de alquileno (PCP) se pueden preparar en particular mediante esterificación entre un poliácido (met)acrílico y un alcoxiolialquilenglicol. La solicitud FR 2 776 285 describe la preparación de policarboxilatos de polióxido de alquileno mediante esterificación parcial de un ácido policarboxílico con un poliéter.

Preferentemente, el policarboxilato de polióxido de alquileno se deriva del ácido polimetacrílico.

20 Por otra parte, se prefiere que el policarboxilato de polióxido de alquileno comprenda unas unidades derivadas de metoxipolietilenglicol.

25 Por último, se prefiere particularmente que el policarboxilato de polióxido de alquileno comprenda unas unidades derivadas de metoxipolietilenglicol con una masa molar de 350 a 5.000 D, y más particularmente de 1.000 a 3.000 D.

Se constata que una cantidad muy baja en policarboxilato de polióxido de alquileno, del orden de 0,05% en peso con respecto al peso de pigmento, puede ser ya suficiente para mejorar notablemente la fuerza de tintado.

30 Sin embargo, por encima de una dosificación de 25% en peso, no se constatan generalmente cambios notables.

Asimismo, las suspensiones pigmentarias según la invención contienen preferentemente 0,05 a 25, preferentemente 0,15 a 15, y más particularmente 0,2 a 0,7% en peso de policarboxilato de polióxido de alquileno con respecto al peso de los pigmentos.

35 Preferentemente, la suspensión pigmentaria contiene además 0,01 a 10%, preferentemente 0,01 a 5, y más particularmente 0,05 a 1% en peso de por lo menos un agente de estabilización con respecto al peso de pigmento.

40 Ventajosamente, la suspensión pigmentaria comprende además 0,01 a 10% en peso de por lo menos un agente antiespuma.

Entre los agentes de estabilización conocidos, se pueden mencionar en particular los polisacáridos, las gomas, y en particular la xantana.

45 Según otro aspecto, la invención tiene como objeto la utilización de un policarboxilato de polióxido de alquileno que es un copolímero en peine de cadena principal policarboxilato que contiene unas cadenas laterales injertadas de polióxido de alquileno para mejorar la fuerza de tintado de una suspensión pigmentaria.

50 Con el fin de facilitar la dosificación, el policarboxilato de polióxido de alquileno utilizado para mejorar la fuerza de tintado de la suspensión pigmentaria puede ser formulado en forma líquida, en particular en forma de disolución acuosa.

Generalmente, la formulación presenta entonces un contenido de 10 a 60%, preferentemente de 20 a 40% y más particularmente de 25 a 35% de extracto seco de policarboxilato de polióxido de alquileno.

55 Ventajosamente, la formulación contiene por otra parte otros agentes, en particular uno o varios agentes antiespuma.

60 Preferentemente, el pH de la formulación se ajusta con un agente apropiado a un pH neutro. Dichos agentes neutralizantes se pueden seleccionar en particular de entre el hidróxido de sodio, el aminometilpropanol y la trietanolamina.

Las suspensiones pigmentarias formuladas con un policarboxilato de polióxido de alquileno pueden estar destinadas en particular a la coloración de materiales de fraguado hidráulico, y en particular el cemento y el yeso.

65 En este ámbito, la suspensión pigmentaria puede ser utilizada de manera habitual. Puede ser añadida en particular antes, después o conjuntamente con el agua de mezcla.

La invención se describirá a continuación de manera más detallada por medio de ejemplos. Salvo que se mencione lo contrario, los porcentajes indicados se entienden en peso con respecto a la composición total.

## 5 Ejemplos

### A. Síntesis del polímero (producto A)

10 En un recipiente apropiado provisto de un calentador y de una agitación mecánica, se introducen 42,82 g de ácido polimetacrílico (Pm = 4.000) y se ajusta la consigna de calentamiento a 60°C. Se introducen después 0,40 g de hidróxido de sodio (NaOH al 50%) y se asegura la homogeneidad de la mezcla de reacción.

15 Después, se introducen 56,78 g de metoxipolietilenglicol (Polyglycol M 2000), con agitación. Se pone al vacío (-0,8 bar) y se ajusta la consigna de calentamiento a 100°C. Cuando el agua empieza a destilar, y a medida que se eleva la temperatura, se aumenta progresivamente la consigna de temperatura hasta 175°C.

20 Cuando la temperatura alcanzada es de 175°C, el calentamiento continúa durante todavía 4 horas. La reacción se detiene cortando el vacío y deteniendo el calentamiento, cuando el contenido en metoxipolietilenglicol medido mediante cromatografía por exclusión estérica es inferior a 2%.

El polímero así obtenido presenta un porcentaje de éster de 20. Es anhidro y manipulable a una temperatura de 50°C. Se utiliza preferentemente sin más purificación.

La tabla 1 siguiente resume las proporciones de materias primas utilizadas para la preparación del producto A.

25

Tabla 1

Producto	PMA [%]	MPEG 2000 [%]	NaOH [%]	Porcentaje de éster
A	42,82	56,78	0.40	20

### B. Formulación del polímero (formulación B)

30

El polímero A obtenido tal como se ha indicado anteriormente se formula a 30% de extracto seco e incorporando 0,23% de un antiespuma 1 y 0,02% de un antiespuma 2. El pH se ajusta a pH 7 por medio de una base neutralizante (hidróxido de sodio).

35 La tabla 2 siguiente resume la formulación B.

Tabla 2

Formulación	Producto A [%]	antiespuma 1 [%]	antiespuma 2 [%]	NaOH [%]	Agua
B	30	0,23	0,02	Hasta pH 7	CSP

40 PMA : Ácido polimetacrílico, extracto seco de 30%, Pm = 4.000, índice de acidez = 180 mg KOH/g  
MPEG 2000 : Polyglycol M 2000

### Ejemplo 1 (Referencia J)

#### 45 Preparación de una suspensión pigmentaria amarilla

En una mezcladora Rayneri de tipo RW 20 n (distribuida por IKA) provista de una pala de desfloculación de tipo de un diámetro de 4 cm, se han preparado 400 g de suspensión de óxido de hierro de esta forma.

50 Se ha introducido en este orden 195,2 g de agua, 4,0 g de formulación B obtenida tal como se ha indicado anteriormente, 200 g de pigmento amarillo (Bayferrox 420 de Lanxess) y se ha mantenido bajo agitación durante 10 minutos a una potencia de 2.000 rpm. Se han introducido después 0,8 g de xantana como agente estabilizante y se ha mantenido bajo agitación durante otros 5 minutos a una potencia de 2.000 rpm.

#### 55 **Ejemplo comparativo 1 (Referencia RJ)**

#### Preparación de una suspensión pigmentaria amarilla

60 Se repite el ejemplo 1 salvo que se sustituye la formulación B por 4,0 g de Sokalan CP10 de BASF (disolución de ácido poliacrílico).

**Ejemplo 2 (Referencia N)**

Preparación de una suspensión pigmentaria negra

5 En una mezcladora Rayneri de tipo RW 20 n (distribuida por IKA) provista de una pala de desfloculación de tipo de un diámetro de 4 cm, se han preparado 400 g de suspensión de óxido de hierro de esta forma.

Se ha introducido en este orden 197,4 g de agua, 2,0 g de la formulación B obtenida tal como se ha indicado anteriormente, 200 g de pigmento negro (Bayferrox 330 de Lanxess) y se ha mantenido bajo agitación durante 10 minutos a una potencia de 2.000 rpm. Se han introducido después 0,6 g de xantana como agente estabilizante y se ha mantenido bajo agitación durante otros 5 minutos a una potencia de 2.000 rpm.

**Ejemplo comparativo 2 (Referencia RN)**

15 Preparación de una suspensión pigmentaria negra

Se repite el ejemplo 2 salvo que se sustituye la formulación B por 2,0 g de Sokalan CP10 de BASF (disolución de ácido poliacrílico).

**Ejemplo 3 (Referencia R)**

Preparación de una suspensión pigmentaria roja

25 En una mezcladora Rayneri de tipo RW 20 n (distribuida por IKA) provista de una pala de desfloculación de tipo de un diámetro de 4 cm, se han preparado 400 g de suspensión de óxido de hierro de esta forma.

Se ha introducido en este orden 157,8 g de agua, 1,6 g de formulación B obtenida tal como se ha indicado anteriormente, 240 g de pigmento rojo (Bayferrox 110 de Lanxess) y se ha mantenido bajo agitación durante 10 minutos a una potencia de 2.000 rpm. Se han introducido después 0,6 g de xantana como agente estabilizante y se ha mantenido bajo agitación durante otros 5 minutos a una potencia de 2.000 rpm.

**Ejemplo comparativo 3 (Referencia RR)**

Preparación de una suspensión pigmentaria roja

35 Se repite el ejemplo 3 salvo que se sustituye la formulación B por 1,6 g de Sokalan CP10 de BASF (disolución de ácido poliacrílico).

40 Las proporciones relativas de los componentes de las suspensiones pigmentarias preparadas según los ejemplos anteriores se resumen en la tabla siguiente.

Tabla 3: Formulación de las suspensiones pigmentarias

Referencia	Agua [%]	Formulación B [%]	PAA [%]	Pigmento 1 [%]	Pigmento 2 [%]	Pigmento 3 [%]	Xantana [%]
J	48,8	1,0	0	50	0	0	0,2
RJ	48,8	0	1,0	50	0	0	0,2
N	49,35	0,5	0	0	50	0	0,15
RN	49,35	0	0,5	0	50	0	0,15
R	39,45	0,4	0	0	0	60	0,15
RR	39,45	0	0,4	0	0	60	0,15

PAA = Sokalan CP10 de BASF o LOPON 890 de BK Giulini.  
 Pigmento 1 = Bayferrox 420  
 Pigmento 2 = Bayferrox 330  
 Pigmento 3 = Bayferrox 110

**Ejemplo 4**

Evaluación de la coloración sobre mortero

50 Con el fin de evaluar la fuerza de tintado de las suspensiones pigmentarias preparadas, se han preparado unos morteros incorporando las suspensiones pigmentarias a nivel de la etapa de confección del mortero seco que servirá para fabricar unos bloques de mortero seco mediante la utilización de una prensa hidráulica.

Por lo tanto, se ha confeccionado en primer lugar un mortero seco según la fórmula indicada en la tabla 4 siguiente.

## ES 2 368 664 T3

En un recipiente de inox de 3 l de una mezcladora (de tipo Power Mix distribuida por Krups) equipada con una pala de agitación de tipo batidor, se han introducido 1.250 g de arena AFNOR y 350 g de cemento (HTS Superblanc de Teil CP2 52,5 N) y se mantiene bajo agitación durante 30 segundos a potencia 3. Se introduce a continuación una cantidad equivalente a 3 g de materia seca de la suspensión de referencia J, RJ, N, RN, R o RR y 102 g de agua en 30 segundos y se mantiene bajo agitación durante 4 minutos más.

El mortero presenta una proporción  $E_{eficacia}/L_{equivalente}$  de 0,29.

Tabla 4: Formulación del mortero

Cemento HTS Superblanc de Teil CP2 52,5 N	350 g
Arena AFNOR	1.250 g
Suspensión de fórmula J, RJ, N, RN, R o RR	3 g de materia seca
Agua	102 g

A partir de este mortero, se confecciona a continuación un bloque de mortero de esta forma. Se introducen en un molde de dimensiones 7 x 12 x 3 cm 500 g de mortero coloreado y después se prensa en una prensa hidráulica a 130 bar durante 10 segundos. Se desmolda el bloque y se deja bajo atmósfera ambiente durante una semana.

La coloración del bloque de mortero así obtenido se evalúa de esta forma, 7 días después de la confección del mortero, se realizan las mediciones colorimétricas con la ayuda de un colorímetro de tipo Minolta CR 310 en superficie de la pieza de mortero en tres sitios diferentes exentos de eflorescencia. La media de estas tres mediciones se resume en la tabla 5 siguiente.

Tabla 5: Mediciones colorimétricas

Referencia	L	a	B	C*=saturación
N	30,77	0,69	0,80	1,06
RN	32,09	0,70	0,81	1,07
J	52,80	3,17	29,11	29,28
RJ	53,87	2,89	27,51	27,66
R	39,07	18,17	15,73	24,04
RR	40,44	17,25	15,11	22,93

La comparación de los valores de colorimetría indicados para los bloques de los ejemplos referenciados N y RN, hace constatar que los coeficientes a y b son casi idénticos mientras que la claridad (parámetro L) es más baja para el bloque coloreado con la fórmula N en comparación con el coloreado con la fórmula RN.

Estos resultados muestran que la naturaleza del dispersante utilizado durante la formulación de una suspensión pigmentaria es significativa. Más precisamente, estos resultados demuestran la mejora de la fuerza colorante de una suspensión pigmentaria destinada a colorear un mortero seco, cuando éste está formado con un policarboxilato de polióxido de alquileo en lugar de con un ácido poliacrílico.

La ganancia en fuerza colorante se estima en 4,0% ( $(L_{RN}-L_N)/L_{RN}$ ).

La comparación de los valores de colorimetría indicados para los bloques coloreados con la suspensión J y RJ hace observar que el bloque coloreado con la fórmula J posee unos valores de b y de saturación más elevados que los del bloque coloreado con la fórmula RJ.

Se deduce que el color observado en el bloque coloreado con la fórmula J es más profundo que el observado en el bloque coloreado con la fórmula RJ.

Este resultado muestra el interés de formular una suspensión pigmentaria con policarboxilato de polióxido de alquileo en lugar de con un ácido poliacrílico, siendo así la ganancia estimada en fuerza colorante de 2,0% ( $(S_{RJ}-S_J)/S_{RJ}$ ).

La comparación de los valores de colorimetría indicados para los bloques coloreados con la suspensión R y RR, hace observar una diferencia a nivel del coeficiente a y del valor de la saturación L.

Estos valores son así más elevados para el bloque de mortero coloreado con la fórmula R que los del bloque coloreado con la fórmula RR característica de un color más profundo. Estos resultados demuestran la ganancia de fuerza colorante aportada por la utilización de policarboxilato de polióxido de alquileo en lugar de con un ácido poliacrílico.

Para este ensayo, la ganancia en fuerza colorante ha sido estimada en 4,81% ( $(C_{RN}-S_R)/S_{RN}$ ).

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Suspensión acuosa pigmentaria que comprende por lo menos un policarboxilato de polióxido de alquileno que es un copolímero en peine de cadena principal policarboxilato que contiene unas cadenas laterales injertadas de polióxido de alquileno.
2. Suspensión pigmentaria según la reivindicación 1, en la que el pigmento es un óxido o un hidróxido metálico.
- 10 3. Suspensión pigmentaria según la reivindicación 1 ó 2, en la que el pigmento es un óxido de hierro.
4. Suspensión pigmentaria según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el policarboxilato de polióxido de alquileno se deriva de ácido polimetacrílico.
- 15 5. Suspensión pigmentaria según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el policarboxilato de polióxido de alquileno comprende unas unidades derivadas de metoxipoli(etilenglicol).
6. Suspensión pigmentaria según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el policarboxilato de polióxido de alquileno comprende unas unidades derivadas de metoxipoli(etilenglicol) de una masa molar de 350 a 5.000 D.
- 20 7. Suspensión pigmentaria según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende 0,05 a 25% en peso de policarboxilato de polióxido de alquileno con respecto al peso de pigmento.
8. Suspensión pigmentaria según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende de 40 a 70% en peso de pigmento.
- 25 9. Suspensión pigmentaria según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además 0,01 a 10% en peso de por lo menos un agente antiespuma.
- 30 10. Suspensión pigmentaria según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además 0,01 a 10% en peso de por lo menos un agente de estabilización.
- 35 11. Utilización de un policarboxilato de polióxido de alquileno que es un copolímero en peine de cadena principal policarboxilato que contiene unas cadenas laterales injertadas de polióxido de alquileno para mejorar la fuerza de coloreado de una suspensión pigmentaria.
12. Utilización según la reivindicación 11, en la que la suspensión pigmentaria está destinada a la coloración de materiales de fraguado hidráulico.
- 40 13. Utilización según la reivindicación 12, en la que la suspensión pigmentaria está destinada a la coloración de cementos.