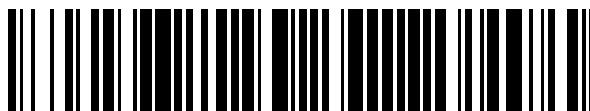


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 307**

51 Int. Cl.:

**B01J 2/04** (2006.01)

**B01J 2/30** (2006.01)

**C09B 67/06** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08860251 .1**

96 Fecha de presentación: **09.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2234708**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **Producción de una preparación sólida de pigmento en forma de gránulos mediante secado por pulverización**

30 Prioridad:  
**10.12.2007 EP 07122743**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.04.2012**

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

72 Inventor/es:  
**REISACHER, Hans Ulrich y**  
**MAUTHE, Uwe**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 379 307 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

Producción de una preparación sólida de pigmento en forma de gránulos mediante secado por pulverización

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de una preparación sólida de pigmento en forma de un granulado, así como a un granulado que puede obtenerse a partir de tal proceso.

5 Las preparaciones sólidas de pigmento, principalmente en forma granulada, que pueden dispersarse en medios de aplicación líquidos revolviendo o agitando (llamados pigmentos *stir-in*) obtienen un interés creciente debido a la facilidad de su manejo frente a las preparaciones líquidas de pigmento. Un manejo así de fácil es muy ventajoso para la coloración directa de barnices y pinturas.

10 La producción de granulados es conocida en el estado de la técnica. En principio estos pueden obtenerse granulando partículas más grandes o aglomerando partículas más pequeñas.

De manera típica, los granulados de pigmento se obtienen mediante aglomeración a partir de las suspensiones correspondientes que se someten a un secamiento por pulverización.

15 En tal caso, la suspensión que también contiene, además de los componentes de pigmento, materiales de carga y aditivos así como un componente solvente, se atomiza en un dispositivo de atomización, tal como una torre de aspersión, de tal manera que se producen pequeñas gotas que se secan en una corriente de gas caliente, de manera típica en una corriente de aire, y los gránulos se obtienen por medio de separadores-colectores, filtros o ciclones.

20 El proceso de secado por pulverización está establecido en el estado de la técnica y para el experto en la materia es corriente optimizar el secamiento por pulverización de tal manera que los granulados se obtienen en un tamaño deseado y con un contenido de humedad residual deseado.

A pesar de los procesos conocidos en el estado de la técnica para secamiento por pulverización para obtener granulados de pigmento, existe la necesidad de un proceso más optimizado.

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar tales procesos.

25 El objeto de tales procesos es obtener granulados que se distingan de los granulados convencionales por sus propiedades.

Otro objetivo consiste en proporcionar granulados mejorados.

Los objetivos se logran mediante un proceso para la producción de una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado que contiene los pasos de

(a) atomizar una suspensión que contiene

30 (A0) 30 hasta 90 % en peso de un componente solvente respecto del peso total de la suspensión;

(A1) 2 hasta 60 % en peso de un componente pigmento respecto del peso total de la suspensión;

(A2) 0 hasta 50 % en peso de un primer componente de material de carga respecto del peso total de la suspensión,

35 (A3) 10 hasta 70 % en peso de un componente aditivo surfactante respecto de la suma de los pesos de los componentes (A1) y (A2), y opcionalmente otros componentes, en cuyo caso la suma de las fracciones en peso de todos los componentes, calculada respecto del peso total, resulta 100 % en peso,

en un dispositivo de atomización;

(b) poner en contacto las gotas generadas en el paso (a) con una corriente de gas que tiene una temperatura predeterminada para que se sequen y se obtenga un granulado con un contenido de humedad residual predeterminado y

40 (c) separar el granulado de la corriente de gas

caracterizado porque en el paso (b) antes de alcanzar el contenido de humedad residual las gotas se exponen al menos parcialmente a un aerosol que comprende un segundo componente de material de carga sólido.

Además, los objetivos se logran mediante una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado que se obtiene según el proceso de la invención.

5 Se ha mostrado que mediante tratamiento de las gotas de líquido, obtenidas en el dispositivo de atomización, con un aerosol puede obtenerse un segundo componente sólido de material de carga que contiene un granulado, que puede tener una fracción baja de un tal segundo componente de material de carga, a fin de obtener granulados con propiedades excelentes de flujo y dosificación para la dosificación de sólidos. Los granulados sin un segundo  
10 componente de material de carga tienden a pegarse y endurecerse fuertemente debido a los aditivos surfactantes líquidos o de bajo punto de fusión y ya no son fácilmente dosificables debido a que no son capaces de fluir.

En el primer paso del proceso de la invención para producir una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado se atomiza una suspensión en un dispositivo de atomización.

El dispositivo de atomización es, por ejemplo una torre de pulverización. La atomización como tal se efectúa de acuerdo con procesos conocidos en el estado de la técnica para el secamiento por pulverización.

15 En tal caso, la suspensión se atomiza, por ejemplo, con ayuda de una boquilla y/o de un disco rotante atomizador.

La suspensión empleada contiene, respecto del peso total de la suspensión,

(A0) 30 hasta 90 % en peso de un componente solvente. La fracción del componente solvente en la suspensión es preferentemente de 40 hasta 70 % en peso. El componente solvente puede componerse de un solvente o de varios solventes que preferentemente son miscibles, al menos parcialmente. Solventes preferidos son agua, alcoholes y glicoles, como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicoles superiores o mezclas de los mismos. Se prefiere  
20 agua. Además, la suspensión contiene en el paso (a) del proceso de la invención para producir una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado

(A1) 2 hasta 60 % en peso de un componente de pigmento, respecto del peso total de la suspensión.

25 La fracción del componente pigmento en la suspensión es preferentemente de 5 hasta 60 % en peso, más preferible de 5 hasta 50 % en peso.

El componente pigmento puede contener un pigmento o varios pigmentos.

El componente pigmento (A1) es a base de al menos un pigmento.

Evidentemente, también pueden estar presentes mezclas de varios pigmentos.

30 Como pigmento(s) pueden estar contenidos pigmentos inorgánicos u orgánicos. Evidentemente, el componente pigmento también puede contener mezclas de diversos pigmentos inorgánicos o diversos pigmentos orgánicos o mezclas de pigmentos inorgánicos y orgánicos.

Los pigmentos están presentes en forma de partículas finas. Los pigmentos tienen de manera correspondiente tamaños de partícula promedio de 0,01 hasta 5 µm.

35 Como pigmentos inorgánicos pueden emplearse pigmentos cromáticos, negros y blancos (pigmentos a color) así como pigmentos de brillo. Pigmentos orgánicos típicos son pigmentos cromáticos y negros.

Pigmentos orgánicos adecuados son, por ejemplo:

- Monoazopigmentos:

C.I. Pigmento Pardo 25;

C.I. Pigmento Naranja 5, 13, 36, 38, 64 y 67;

40 C.I. Pigmento Rojo 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 y 251;

## ES 2 379 307 T3

- C.I. Pigmento Amarillo 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 y 191;
- C.I. Pigmento Violeta 32;
- Disazopigmentos:
- C.I. Pigmento Naranja 16, 34, 44 y 72;
- 5 C.I. Pigmento Amarillo 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176, 180 y 188;
- Pigmentos de disazo condensación:
- C.I. Pigmento Amarillo 93, 95 y 128;
- C.I. Pigmento Rojo 144, 166, 214, 220, 221, 242 y 262;
- C.I. Pigmento Pardo 23 y 41;
- 10 - Pigmentos de antantrona:
- C.I. Pigmento Rojo 168;
- Pigmentos de antraquinona:
- C.I. Pigmento Amarillo 147, 177 y 199;
- C.I. Pigmento Violeta 31;
- 15 - Pigmentos de antrapirimidina:
- C.I. Pigmento Amarillo 108;
- Pigmentos de quinacridona:
- C.I. Pigmento Naranja 48 y 49;
- C.I. Pigmento Rojo 122, 202, 206 y 209;
- 20 C.I. Pigmento Violeta 19;
- Pigmentos de quinoftalona:
- C.I. Pigmento Amarillo 138;
- Pigmentos de dicetopirrolopirrol:
- C.I. Pigmento Naranja 71, 73 y 81;
- 25 C.I. Pigmento Rojo 254, 255, 264, 270 y 272;
- Pigmentos de dioxazina:
- C.I. Pigmento Violeta 23 y 37;
- C.I. Pigmento Azul 80;
- pigmentos de flavantrona:
- 30 C.I. Pigmento Amarillo 24;
- Pigmentos de indantrona:

- C.I. Pigmento Azul 60 y 64;
- Pigmentos de isoindolina:
- C.I. Pigmentos Naranja 61 y 69;
- C.I. Pigmento Rojo 260;
- 5 C.I. Pigmento Amarillo 139 y 185;
- Pigmentos de isoindolinona:
- C.I. Pigmento Amarillo 109, 110 y 173;
- Pigmentos de isoviolantrona:
- C.I. Pigmento Violeta 31;
- 10 - Pigmentos de complejos metálicos:
- C.I. Pigmento Rojo 257;
- C.I. Pigmento Amarillo 117, 129, 150, 153 y 177;
- C.I. Pigmento Verde 8;
- Pigmentos de perinona:
- 15 C.I. Pigmento Naranja 43;
- C.I. Pigmento Rojo 194;
- Pigmentos de perileno:
- C.I. Pigmento Negro 31 y 32;
- C.I. Pigmento Rojo 123, 149, 178, 179, 190 y 224;
- 20 C.I. Pigmento Violeta 29;
- Pigmentos de ftalocianina:
- C.I. Pigmento Azul 15, 15:1, 15:2,15:3, 15:4, 15:6 y 16;
- C.I. Pigmento Verde 7 y 36;
- Pigmentos de pirantrona:
- 25 C.I. Pigmento Naranja 51;
- C.I. Pigmento Rojo 216;
- Pigmentos de pirazoloquinazolona:
- C.I. Pigmento Naranja 67;
- C.I. Pigmento Rojo 251;
- 30 - Pigmentos de tioindigo:
- C.I. Pigmento Rojo 88 y 181;

- C.I. Pigmento Violeta 38;
- Pigmentos de triarilcarbonio:
- C.I. Pigmento Azul 1, 61 y 62;
- C.I. Pigmento Verde 1;
- 5 C.I. Pigmento Rojo 81, 81:1 y 169;
- C.I. Pigmento Violeta 1, 2, 3 y 27;
- C.I. Pigmento Negro 1 (negro de anilina);
- C.I. Pigmento Amarillo 101 (amarillo de aldazina);
- C.I. Pigmento Pardo 22.
- 10 Ejemplos de pigmentos inorgánicos adecuados:
- pigmentos blancos:
- Dióxido de titanio (C.I. Pigmento White 6), blanco de cinc, óxido de cinc colorante; sulfuro de cinc, litopona;
- Pigmentos negros:
- 15 Negro de óxido de hierro (C.I. Pigmento Negro 11), negro de hierro – manganeso, negro de espinela (C.I. Pigmento Negro 27); negro de humo (hollín) (C.I. Pigmento Negro 7);
- Pigmentos cromáticos:
- Óxido de cromo, verde de oxihidrato de cromo; verde de cromo (C.I. Pigmento Verde 48); verde de cobalto (C.I. Pigmento Verde 50); verde ultramarina;
- 20 Azul cobalto (C.I. Pigmento Azul 28 y 36; C.I. Pigmento Azul 72); azul ultramarina; azul manganeso; violeta ultramarina; violeta cobalto y manganeso;
- Rojo de óxido de hierro (C.I. Pigmento Rojo 101); sulfoseleniuro de cadmio (C.I. Pigmento Rojo 108); sulfuro de cerio (C.I. Pigmento Rojo 265); rojo molibdato (C.I. Pigmento Rojo 104); rojo ultramarina;
- 25 Marrón de óxido de hierro (C.I. Pigmento Pardo 6 y 7), marrón mixto, fases espinela y fases corindón (C.I. Pigmento Pardo 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 y 40), amarillo titanio cromo (C.I. Pigmento Pardo 24), naranja cromo; sulfuro de cerio (C.I. Pigmento Naranja 75);
- Amarillo de óxido de hierro (C.I. Pigmento Amarillo 42); amarillo titanio níquel (C.I. Pigmento Amarillo 53; C.I. Pigmento Amarillo 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 y 189); amarillo titanio cromo; fases espinela (C.I. Pigmento Amarillo 119); sulfuro de cadmio y sulfuro cinc cadmio (C.I. Pigmento Amarillo 37 y 35); amarillo cromo (C.I. Pigmento Amarillo 34); vadanato de bismuto (C.I. Pigmento Amarillo 184).
- 30 Los pigmentos de brillo son pigmentos estructurados con forma de plaquetas, monofásicos o polifásicos, cuyo juego de color se caracteriza por el juego conjunto de fenómenos de interferencia, reflexión y absorción. Como ejemplos pueden mencionarse plaquetas de aluminio y plaquetas de mica, de óxido de aluminio, y de hierro recubiertas una o varias veces principalmente con óxidos de metal.
- 35 Además, la suspensión contiene en el paso (a) del proceso de la invención para producir una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado 0 hasta 50 % en peso de un primer componente de material de carga (A2), respecto del peso total de la suspensión. Por consiguiente, no debe estar presente un primer componente de carga (A2) en la suspensión. Preferentemente, no está presente un primer componente de material de carga (A2). Cuando un componente tal está presente, la fracción del primer componente de material de carga en la suspensión es preferentemente de 0,1 hasta 50 % en peso, más preferible de 5 hasta 50 % en peso y principalmente de 10 hasta 40 % en peso. Igualmente se prefieren 0,1 hasta 40 % en peso. Además se prefieren 0 hasta 50 % en peso, más preferible 0 hasta 40 % en peso.
- 40

## ES 2 379 307 T3

El primer componente de material de carga puede contener un material de carga o varios diversos materiales de carga. Preferentemente se trata de materiales de carga incoloros o blancos.

5 Estos materiales de carga incoloros o blancos tienen por lo regular un índice de refracción  $\leq 1,7$ . Por ejemplo, el índice de refracción de creta es de 1,55, de barita 1,64, de caolín 1,56, de talco 1,57, de mica 1,58 y de silicatos 1,55.

Los materiales de carga usualmente son insolubles en el medio de aplicación y provienen principalmente de las siguientes clases químicas, en cuyo caso se listan a manera de ejemplo tanto productos de procedencia natural como también productos de procedencia sintética:

- Óxidos e hidróxidos:

10 Naturales: óxido de aluminio y óxido de magnesio;

Sintéticos: hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio;

- dióxido de silicio y silicatos:

Naturales: cuarzo, cristobalita, tierras diatomáceas (kieselgur), talco, caolín, tierra silícea, mica, wollastonita y feldespato;

15 Sintéticos: ácido silícico pirogénico, ácido silícico de precipitación, alumosilicatos y alumosilicatos calcinados;

- Carbonatos:

Naturales: carbonatos de calcio y magnesio, como calcita, creta, dolomita y magnesita;

Sintéticos: carbonato de calcio precipitado;

- Sulfatos:

20 Naturales: sulfatos de bario y de calcio, como barita y yeso;

Sintéticos: sulfato de bario precipitado.

25 Los materiales de carga del componente (A2) puede tener las más diversas formas de partícula. Por ejemplo, puede tratarse de esferas, cubos, plaquetas o fibras. Los materiales de carga a base natural tienen usualmente tamaños de partículas en el rango de aproximadamente 1 hasta 300  $\mu\text{m}$ . De esta manera, los productos comerciales a base de creta natural tienen por lo regular, por ejemplo, un valor  $d_{50}$  de 1 hasta 160  $\mu\text{m}$ . Tamaños de partícula por debajo de 1  $\mu\text{m}$  existen regularmente solo en materiales de carga sintéticos, principalmente producidos mediante métodos de precipitación.

30 Materiales de carga preferidos del componente (A2) son carbonatos y sulfatos, en cuyo caso particularmente se prefieren creta natural y precipitada, así como sulfato de bario natural y precipitado. Estos productos se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo bajo los nombres Omyacarb® y Omyalite® (empresa Omya) y Blanc fixe (empresa Sachtleben). Otros materiales de carga preferidos son silicatos naturales como caolín, talco bajo el nombre Finntalc® (empresa Mondo Minerals Oy).

35 Además, la suspensión contiene en el paso (a) del proceso de la invención para producir una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado 10 hasta 70 % en peso de un componente aditivo surfactante (A3), respecto de la suma de los pesos de los componentes (A1) y (A2).

La fracción del componente aditivo surfactante (A3) en la suspensión es preferentemente de 15 hasta 70 % en peso.

El componente aditivo puede contener un aditivo o varios aditivos.

Principalmente son adecuados aquí los aditivos no iónicos y/o aniónicos hidrosolubles. La elección del tipo de aditivo es en tal caso principalmente dependiente de la elección del pigmento así como del color deseado.

40 Aditivos no iónicos particularmente adecuados se basan en poliéteres (aditivo (A3.1)).

Además de los poli(óxidos de alquileno) no mezclados, son preferiblemente adecuados óxidos de alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y óxidos de alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> fenilo-sustituídos, principalmente poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno y poli(óxidos de feniletileno), ante todo son adecuados composiciones poliméricas que tienen copolímeros en bloque, principalmente bloques de poli(óxido de propileno) y poli(óxidos de etileno) o bloques de poli(óxido de feniletileno) y poli(óxido de etileno), y también son adecuados copolímeros aleatorios de estos óxidos de alquileno.

Estos poli(óxidos de alquileno) pueden obtenerse mediante poliadición de los óxido de alquileno a moléculas iniciadoras, como alcoholes alifáticos, saturados o insaturados, y aromáticos, aminas alifáticas, saturadas o insaturadas, y aromáticas, ácidos carboxílicos y carboxamidas, alifáticos, saturados o insaturados, así como carboxamidas y sulfonamidas aromáticas. Las moléculas iniciadoras aromáticas pueden estar sustituidas en tal caso mediante alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o aralquilo de C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>. Usualmente se emplean 1 hasta 300 moles, preferiblemente 3 hasta 150 moles, óxido de alquileno por cada mol de molécula iniciadora, en el caso de moléculas iniciadoras aromáticas las cantidades de óxido de alquileno se presentan ante todo en 2 hasta 100 mol, preferentemente en 5 hasta 50 mol y principalmente en 10 hasta 30 mol. Los productos de poliadición pueden tener un grupo terminal OH o estar cerrado con grupos extremos, por ejemplo como éteres alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Alcoholes alifáticos adecuados contienen por lo regular en tal caso 6 hasta 26 átomos de C, preferible 8 hasta 18 átomos de C, y pueden tener estructura no ramificada, ramificada o cíclica. Como ejemplos pueden mencionarse octanol, nonanol, decanol, isodecanol, undecanol, dodecanol, 2-butiloctanol, tridecanol, isotridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol (alcohol cetílico), 2-hexildecanol, heptadecanol, octadecanol (alcohol estearílico), 2-heptilundecanol, 2-octildecanol, 2-noniltridecanol, 2-deciltetradecanol, oleilalcohol y 9-octadecanol así como mezclas de estos alcoholes, como alcoholes de C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub>, de C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub> y de C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>, y ciclopentanol y ciclohexanol. De particular interés son los alcoholes grasos saturados e insaturados, los cuales se obtienen de materias primas naturales mediante lipólisis y reducción, y los alcoholes grasos sintéticos a partir de la oxosíntesis. Los productos de adición de óxido de alquileno a estos alcoholes tienen habitualmente pesos moleculares promedio M<sub>n</sub> de 200 hasta 5 000.

Como ejemplos de los alcoholes aromáticos arriba mencionados también pueden mencionarse, además de fenol no sustituido y α- y β-naftol, los productos alquilo-sustituídos, los cuales están sustituidos principalmente por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferentemente alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> o de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y los productos sustituidos con aralquilo, principalmente fenol sustituido con aralquilo de C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>, como hexilfenol, heptilfenol, octilfenol, nonilfenol, isononilfenol, undecilfenol, dodecilfenol, di- y tributilfenol y dinonilfenol, así como bisfenol A y sus productos de reacción con estireno, ante todo bisfenol A sustituido en total por 4 residuos fenil-1-etilo en posiciones orto hacia ambos grupos OH.

Aminas alifáticas adecuadas corresponden a los alcoholes alifáticos arriba listados. Particular importancia también tienen aquí las aminas grasas saturadas e insaturadas que tienen preferentemente 14 hasta 20 átomos de C. Como aminas aromáticas pueden mencionarse, por ejemplo, anilina y sus derivados.

Como ácidos carboxílicos alifáticos son adecuados principalmente ácidos grasos saturadas e insaturadas que contienen preferiblemente 14 hasta 20 átomos de C, y ácidos de resina hidrogenados, parcialmente y no hidrogenados así como también ácidos carboxílicos polibásicos, por ejemplo ácidos dicarboxílicos, como ácido maleico.

De estos ácidos carboxílicos se derivan carboxamidas adecuadas.

Además de los productos de adición de óxido de alquileno a las aminas y alcoholes monofuncionales son de muy particular interés los productos de adición de óxido de alquileno a aminas y alcoholes al menos bifuncionales.

Como aminas al menos bifuncionales se prefieren aminas bi- a penta-funcionales que corresponden principalmente a la fórmula H<sub>2</sub>N-(R<sup>1</sup>-NR<sup>2</sup>)<sub>n</sub>-H (R<sup>1</sup>: alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; R<sup>2</sup>: hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; n: 1 hasta 5). En particular pueden mencionarse: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina-1,3, dipropilentriamina, 3-amino-1-etilenaminopropano, hexametildiamina, dihexametilentriamina, 1,6-bis-(3-aminopropilamino)hexano y N-metildipropilentriamina, en cuyo caso hexametildiamina y dietilentriamina se prefieren particularmente y etilendiamina se prefieren de manera muy particularmente.

Preferentemente se hacen reaccionar estas aminas primero con óxido de propileno y a continuación con óxido de etileno. El contenido de óxido de etileno en los copolímeros en bloque se encuentra usualmente en aproximadamente 10 hasta 90 % en peso.

Los copolímeros en bloque a base de aminas polifuncionales tienen por lo regular pesos moleculares promedio M<sub>n</sub> de 1 000 hasta 40 000, preferentemente 1 500 hasta 30 000.

Como alcoholes al menos bifuncionales se prefieren alcoholes bi- hasta penta-funcionales. A manera de ejemplo pueden mencionarse alquilenglicoles de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y los correspondientes di- y polialquilenglicoles, como etilenglicol, propilenglicol-1,2 y -1,3, butilenglicol-1,2 y -1,4, hexilenglicol-1,6, dipropilenglicol y polietilenglicol, glicerina y



pentaeritritol, en cuyo caso particularmente se prefieren etilenglicol y polietilenglicol y muy particularmente se prefieren propilenglicol y dipropilenglicol.

5 Los productos preferidos de adición de óxido de alquileo a alcoholes al menos bifuncionales tienen un bloque central de poli(óxido de propileno), es decir parten de un propilenglicol o polipropilenglicol que primero reacciona con otro óxido de propileno y luego con óxido de etileno. El contenido de óxido de etileno en copolímeros en bloque se encuentra usualmente en 10 hasta 90 % en peso.

Los copolímeros en bloque a base de alcoholes polihídricos tienen en general pesos moleculares promedio  $M_n$  de 1 000 hasta 20 000, preferentemente 1 000 hasta 15 000.

10 Aditivos tensioactivos no iónicos de este tipo son conocidos se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres Tetronic®, Pluronic® y Pluriol® Lutensol (BASF), Atlas®, Symperonic, (Uniquema), Emulgator WN y 386 (Lanxess) así como Rhodasurf, Soprophor® (Rhodia), Genopol (Clariant), Dowfax (Dow), Berol, Duomeen, Ethomeen (Akzo), Etilan, (Akcros).

15 Como ejemplos de los componentes (A3) de agentes tensioactivos aniónicos hidrosolubles particularmente adecuados pueden mencionarse aditivos a base de polímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (A3.2), aditivos a base de poliuretanos (A3.3), aditivos a base de ésteres ácidos de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico y/o ácido sulfónico de los poliéteres arriba mencionados (A3.4) y aditivos a base de productos de policondensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído (A3.5).

20 Evidentemente también pueden mencionarse mezclas de varios aditivos (A3), es decir tanto mezclas de diversos aditivos no iónicos como también mezclas de diversos aditivos aniónicos y mezclas de aditivos no iónicos y aniónicos.

25 Como aditivos surfactantes hidrosolubles aniónicos a base de polímeros de ácidos carboxílicos insaturados (A3.2) principalmente son adecuados aditivos del grupo de los homo- y copolímeros de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados y/o ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, que no pueden contener adicionalmente incorporados al polímero monómeros de vinilo que contienen función ácida, de los productos de alcoxilación de estos homo- y copolímeros y de las sales de estos homo- y copolímeros y sus productos de alcoxilación.

Como ejemplos de los monómeros que contienen grupos carboxilo y de los monómeros de vinilo pueden mencionarse:

- ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico;

30 - ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, monoéster de ácido maleico, monoamida de ácido maleico, productos de reacción de ácido maleico con diaminas que pueden oxidarse hasta derivados que contienen grupo aminóxido, y ácido fumárico, en cuyo caso se prefieren ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y monoamida de ácido maleico.

35 - compuestos aromáticos de vinilo, como estireno, metilestireno y viniltolueno; etileno, propileno, isobuteno, diisobuteno y butadieno; éteres vinilo, como éter monovinílico de polietilenglicol; ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ésteres alquílicos y ésteres arilo de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, principalmente ésteres de ácido acrílico y metacrílico, como (met)acrilato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, nonilo, laurilo e hidroxietilo así como (met)acrilato de fenilo, naftilo y bencilo; ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, como maleinato y fumarato de dimetilo, dietilo, dipropilo, di-isopropilo, dibutilo, dipentilo, dihexilo, di-2-etilhexilo, dinonilo, dilaurilo y di-2-hidroxietilo; vinilpirrolidona; acrilonitrilo y metacrilnitrilo, en cuyo caso se prefieren  
40 estireno, isobuteno, diisobuteno, ésteres de ácido acrílico y éteres monovinílicos de polietilenglicol.

Como ejemplos de homopolímeros preferidos de estos monómeros han de mencionarse principalmente poli(ácidos acrílicos).

45 Los copolímeros de los monómeros mencionados pueden estar compuestos de dos o más, principalmente tres diferentes monómeros. Pueden estar presentes copolímeros aleatorios, copolímeros que se alternan, copolímeros en bloque y copolímeros injertados. Como copolímeros preferidos pueden mencionarse copolímeros de estireno/ácido acrílico, de ácido acrílico/ácido maleico, de ácido acrílico/ácido metacrílico, de butadieno/ácido acrílico, de isobuteno/ácido maleico, de diisobuteno/ácido maleico y de estireno/ácido maleico, los cuales pueden contener respectivamente como componentes monoméricos adicionales éster de ácido acrílico y/o éster de ácido  
50 maleico.

Preferentemente, los grupos carboxilo de los homo- y copolímeros no alcoxilados se presentan al menos parcialmente en forma de sal a fin de garantizar la hidrosolubilidad. Son adecuados, por ejemplo, las sales de metal alcalino como sales de sodio y potasio, y las sales de amonio.

5 Los aditivos poliméricos no alcoxilados (A3.2) usualmente tienen pesos moleculares promedio  $M_w$  de 900 hasta 250 000. Los rangos de peso molecular particularmente adecuados para los polímeros individuales dependen de manera natural de su composición. A continuación, a manera de ejemplo, se indican pesos moleculares para diversos polímeros: poli(ácido acrílico):  $M_w$  de 900 hasta 250 000; copolímeros de estireno/ácido acrílico:  $M_w$  de 1 000 hasta 50 000; copolímeros de ácido acrílico/ácido metacrílico:  $M_w$  de 1 000 hasta 250 000; copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico:  $M_w$  de 2 000 hasta 70 000.

10 Además de estos homo- y copolímeros mismos, también son de interés particular sus productos de alcoxilación como aditivos (A3.2).

En este caso se trata ante todo de polímeros esterificados parcialmente hasta (en tanto sea posible) totalmente. Por lo regular, el grado de esterificación de estos polímeros es de 30 hasta 80 % molar.

15 Para la esterificación principalmente son adecuados alcoholes como etanol, propanol, isopropanol, butanol, alcoholes grasos, los poli(éter-alcoholes) mismos, preferentemente polietilenglicoles y polipropilenglicoles, así como sus derivados cerrados con grupos extremos por un lado, ante todo los monoéteres correspondientes, como éteres de monoarilo, por ejemplo éter de monofenilo, y principalmente éter de mono-alquilo de  $C_1$ - $C_{26}$ , por ejemplo con alcoholes grasos, etilen- y propilenglicoles esterificados, y las poliéteraminas, que pueden producirse, por ejemplo, mediante conversión de un grupo OH terminal de los poliéteralcoholes correspondientes o mediante poliadicción de  
20 óxidos de alquileo a aminas alifáticas preferentemente primarias. En tal caso se prefieren polietilenglicoles, monoéteres de polietilenglicol y poliéteraminas. Los pesos moleculares promedio  $M_n$  de los poliéter-alcoholes usados y sus derivados se encuentran usualmente de 200 hasta 10 000.

Direccionando la proporción de grupos polares a grupos apolares pueden ajustarse de manera dirigida las propiedades tensioactivas de los aditivos (A3.2).

25 Aditivos tensioactivos aniónicos (A3.2) de este tipo también son conocidos y se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres Sokalan® (BASF), Joncrl® (Johnson Polymer), Alcosperse® (Alco), Geropon® (Rhodia), Good-Rite® (Goodrich), Neoresin® (Avecia), Orotan® y Morez® (Rohm & Haas), Disperbyk® (Byk) así como Tegospers® (Degussa).

30 Como aditivos surfactantes aniónicos estas preparaciones de pigmento pueden contener además aditivos a base de poliuretano (A3.3).

El término poliuretano comprende en tal caso no solo los productos puros de reacción de isocianatos polifuncionales (A3.3a) con compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo reactivos con isocianato (A3.3b), sino también aquellos productos de reacción que se funcionalizan adicionalmente por la adición de otros compuestos reactivos con isocianato, por ejemplo de ácidos carboxílicos que tienen grupos amino primarios o secundarios.

35 Estos aditivos se distinguen frente a otros aditivos surfactantes por su baja conductividad iónica y su valor de pH neutro.

Como isocianatos polifuncionales (A3.3a) para la producción de los aditivos (A3.3) son adecuados principalmente diisocianatos, aunque también pueden emplearse compuestos con tres o cuatro grupos isocianato. Pueden emplearse isocianatos tanto aromáticos como alifáticos.

40 Como ejemplos de di- y triisocianatos preferidos pueden listarse: 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), 4,4'-difenilmetandiisocianato (4,4'-MDI), para-xilendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, tetrametilxilendiisocianato (TMXDI), 2,4'-difenilmetandiisocianato (2,4'-MDI) y triisocianatotolueno así como isoforondiisocianato (IPDI), 2-butil-2-etilpentametildiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, dodecametilendiisocianato, 2,2-bis(4-isocianatociclohexil)propano, trimetilhexandiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 2,4,4- y 2,2,4-  
45 trimetilhexametildiisocianato, 2,4'-metilbis(ciclohexil)diisocianato, cis-ciclohexano-1,4-diisocianato, trans-ciclohexano-1,4-diisocianato y 4-metilciclohexano-1,3-diisocianato (H-TDI).

Evidentemente, también pueden usarse mezclas de isocianatos (A3.3a). A manera de ejemplo pueden mencionarse aquí: mezclas de isómeros estructurales de 2,4-toluidiisocianato y triisocianatotolueno, por ejemplo mezclas de 80 % molar de 2,4-toluidiisocianato y 20 % molar de 2,6-toluidiisocianato; mezclas de cis- y trans-ciclohexano-1,4-diisocianato; mezclas de 2,4- o 2,6-toluidiisocianato con diisocianatos alifáticos, como hexametildiisocianato e isoforondiisocianato.

50

5 Como compuestos orgánicos reactivos con isocianato (A3.3b) son adecuados preferiblemente compuestos con al menos dos grupos hidroxilo, reactivos con isocianato, por molécula. No obstante, como compuesto (A3.3b) también son adecuados los compuestos que tienen solamente un grupo hidroxilo reactivo con isocianato por molécula. Estos compuestos monofuncionalizados pueden reemplazar parcial o totalmente los compuestos que contienen al menos dos grupos hidroxilo reactivos con isocianato por molécula en la reacción con el poliisocianato (A3.3a).

A continuación se exponen ejemplos de compuestos reactivos con isocianato (A3.3b) particularmente preferidos que tienen al menos dos grupos hidroxilo reactivos con isocianato por molécula.

10 En este caso se trata de poliéter-dioles, poliéster-dioles, poliéster-dioles a base de lactona, dioles y trioles con hasta 12 átomos de C, ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxisulfónicos, ácidos dihidroxifosfónicos, policarbonatdioles, polihidroxiolfinas y polisiloxanos con al menos dos grupos hidroxilo en promedio por molécula.

15 Poliéter-dioles (A3.3b) adecuados son, por ejemplo, homo- y copolímeros de óxidos de alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno y/o epiclohidrina, que pueden obtenerse en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo trifluoruro de boro. Poliéter-dioles también adecuados pueden obtenerse mediante (co) polimerización de estos compuestos en presencia de un iniciador con al menos dos átomos de hidrógeno, por ejemplo de agua, etilenglicol, tioglicol, mercaptoetanol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,12-dodecandiol, etilendiamina, anilina o 1,2-di-(4-hidroxifenil)propano.

Ejemplos de poliéterdioles particularmente adecuados (A3.3b) son polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y politetrahidrofurano así como copolímeros de los mismos.

20 El peso molecular M<sub>n</sub> de los poliéter-dioles es preferiblemente de 250 hasta 5 000, particularmente preferible de 500 hasta 2 500.

Como compuesto reactivo con isocianato (A3.3b) adecuado son conocidos en general los poliéster-dioles (hidroxipoliéster).

Poliésterdioles preferidos (A3.3b) son los productos de reacción de dioles con ácidos dicarboxílicos o sus derivados reactivos, por ejemplo anhídridos o ésteres de dimetilo.

25 Como ácidos dicarboxílicos son adecuados ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, así como aromáticos que pueden tener sustituyentes adicionales como halógeno. Ácidos dicarboxílicos alifáticos preferidos son ácidos α,ω-dicarboxílicos saturados, no ramificados, que contienen 3 a 12, ante todo 4 a 12 átomos de C.

30 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos particularmente adecuados son: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecandicarboxílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido hexahydroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahydroftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo.

35 Como dioles son adecuados principalmente dioles alifáticos y cicloalifáticos, saturados e insaturados. Los α,ω-dioles alifáticos particularmente preferidos son no ramificados y tienen 2 hasta 12, principalmente 2 hasta 8, ante todo 2 hasta 4 átomos de C. Dioles cicloalifáticos preferidos se derivan de ciclohexano.

Ejemplos de dioles particularmente adecuados son: etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 2-metilpropan-1,3-diol, 1,5-pentandiol, neopentilglicol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, 1,10-decandiol, 1,12-dodecandiol, cis- y trans-but-2-en-1,4-diol, 2-butin-1,4-diol y cis- y trans-1,4-di(hidroximetil)ciclohexano.

El peso molecular M<sub>n</sub> de los poliéster-dioles se encuentra preferiblemente de 300 hasta 5 000.

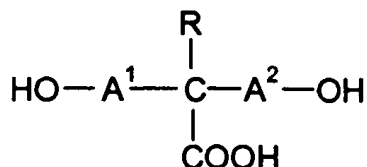
40 Poliéster-dioles a base de lactona adecuados como compuestos reactivos con isocianato (A3.3b) se basan principalmente en ácidos ω-hidroxicarboxílicos alifáticos, saturados, no ramificados, con 4 hasta 22, preferible 4 hasta 8 átomos de C. También son adecuados ácidos ω-hidroxicarboxílicos ramificados en los que uno o varios grupos CH<sub>2</sub> se reemplazan en la cadena de alquileo por CH(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

Ejemplos de ácidos ω-hidroxicarboxílicos preferidos son ácido γ-hidroxibutírico y ácido δ-hidroxi-valérico.

45 Evidentemente, también son adecuados los dioles arriba mencionados como compuestos reactivos con isocianato (A3.3b), en cuyo caso son válidas las mismas preferencias que arriba.

Igualmente son adecuados como compuestos reactivos con isocianato (A3.3b) trioles que tienen principalmente 3 hasta 12, ante todo 3 hasta 8 átomos de C. Ejemplo de un triol particularmente adecuado es trimetilolpropano.

- 5 Como ácidos dicarboxílicos adecuados como compuestos reactivos con isocianato (A3.3b) son particularmente adecuados, principalmente, ácidos dihidroxicarboxílicos alifáticos saturados que contienen preferentemente 4 hasta 14 átomos de C. Muy particularmente adecuados son ácidos dihidroxicarboxílicos de la fórmula



en la que A<sup>1</sup> y A<sup>2</sup> significan residuos de alqueno de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iguales o diferentes, y R representa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Ejemplo particularmente preferido de estos ácidos dihidroxicarboxílicos es ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

- 10 También son adecuados como compuestos reactivos con isocianato (A3.3b) los correspondientes ácidos dihidroxisulfónico y dihidroxifosfónico, como ácido 2,3-dihidroxiopropanfosfónico.

- 15 El término ácido dihidroxicarboxílico también debe comprender en tal caso compuestos que contienen más de una función carboxilo (o función de anhídrido o función de éster). Tales compuestos pueden obtenerse mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con anhídridos de ácido tetracarboxílico, como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentanotetracarboxílico, en proporción molar 2 : 1 hasta 1,05 : 1 en una reacción de poliadición y tienen preferentemente un peso molecular promedio M<sub>n</sub> de 500 hasta 10 000.

Como ejemplo de policarbonatdioles (A3.3b) adecuados pueden mencionarse los productos de reacción de fosgeno con un exceso de dioles, principalmente α,ω-dioles alifáticos, saturados, no ramificados, con 2 hasta 12, principalmente 2 hasta 8, ante todo 2 hasta 4 átomos de C.

- 20 Polihidroxioléfinas adecuadas como compuesto reactivo con isocianato (A3.3b) son ante todo α,ω-dihidroxioléfinas, en cuyo caso se prefieren α,ω-dihidroxi-butadienos.

- 25 Los polisiloxanos también adecuados como compuesto reactivo con isocianato (A3.3b) contienen en promedio al menos dos grupos hidroxilo por molécula. Polisiloxanos particularmente adecuados tienen en promedio 5 hasta 200 átomos de Si (promedio en número) y ante todo están sustituidos con grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, principalmente grupos metilo.

Como ejemplos de compuestos reactivos con isocianato (A3.3b) que solo tienen un grupo hidroxilo reactivo con isocianato pueden mencionarse principalmente ácidos monohidroxicarboxílicos y -sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos.

- 30 Los aditivos a base de poliuretano (A3.3) se preparan mediante reacción de los compuestos (A3.3a) y (A3.3b), en cuyo caso la proporción molar de (A3.3a) a (A3.3b) es por lo regular de 2 : 1 hasta 1 : 1, preferentemente de 1,2 : 1 hasta 1 : 1,2.

- 35 En tal caso es posible, además de los compuestos reactivos con isocianato (A3.3b) previamente mencionados adicionar otros compuestos con grupos reactivos con isocianato, por ejemplo ditioles, tioalcoholes, como tioetanol, aminoalcoholes, como etanolamina y N-metiletanolamina, o diaminas, como etilendiamina, y de esta manera preparar poliuretanos que además de los grupos uretanos también tienen grupos de isocianurato, grupos alofanato, grupos urea, grupos biuret, grupos uretdiona o grupos carbodiimida. Otros ejemplos de tales compuestos reactivos con isocianato son ácidos carboxílicos y sulfónicos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, los cuales tienen al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios.

- 40 Evidentemente también pueden adicionarse compuestos correspondientes que tienen solo un grupo reactivo con isocianato, por ejemplo monoalcoholes, monoaminas primarias y secundarias, ácidos monoaminocarboxílicos y -sulfónicos y mercaptanos. Cantidades usuales de empleo se encuentran hasta 10 % molar, respecto de (A3.3a).

Preferentemente, los grupos carboxilo de los productos de reacción (A3.3) se presentan por lo menos parcialmente en forma de sal para garantizar la hidrosolubilidad. Son adecuadas, por ejemplo, las sales de metal alcalino, como las sales de sodio y de potasio, y las sales de amonio.

Usualmente, los aditivos (A3.3) tienen pesos moleculares promedio  $M_w$  de 500 hasta 250 000.

Direccionando la proporción de grupos polares a apolares pueden ajustarse las propiedades surfactantes de los aditivos (A3.3) de manera direccionada.

5 Aditivos surfactantes aniónicos (A3.3) son conocidos y se encuentran disponibles en el comercio bajo los nombres Borchi® GEN SN95 (Borchers).

10 Aditivos surfactantes aniónicos hidrosolubles a base de ésteres ácidos de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico y/o ácido sulfónico de poliéteres (A3.4) se basan principalmente en los productos de reacción de los poliéteres (A3.1) arriba listados con ácido fosfórico con ácido fosfórico, pentóxido de fósforo y ácido fosfónico o ácido sulfúrico y ácido sulfónico. En tal caso los poliéteres se transfieren a los correspondientes mono- o di-ésteres de ácido fosfórico y ésteres de ácido fosfónico o monoésteres de ácido sulfúrico y ésteres de ácido sulfónico. Estos ésteres ácidos se presentan preferiblemente en forma de sales hidrosolubles, principalmente como sales de metal alcalino, ante todo sales de sodio, y sales de amonio, aunque también pueden emplearse en forma de los ácidos libres.

15 Fosfatos y fosfonatos preferidos se derivan ante todo de alcoholes grasos y oxoalcoholes alcoxilados, principalmente etoxilados, alquilfenoles, aminas grasas, ácidos grasos y ácidos de resina, sulfatos y sulfonatos preferidos se basan principalmente en alcoholes grasos alcoxilados, ante todo etoxilados, alquilfenoles y aminas, también aminas polifuncionales, como hexametildiamina.

20 Aditivos surfactantes aniónicos (A3.4) de este tipo son conocidos y se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo los nombres Nokal® (BASF), Tamol® (BASF), Crodafos® (Croda), Rhodafac® (Rhodia), Mafos® (BASF), Texapon® (Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprofor® (Rhodia) y Lutensit® (BASF), Strodex (Dexter).

Aditivos aniónicos hidrosolubles a base de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído (A3.5) se basan principalmente a ácido naftalinosulfónico y se emplean también preferentemente en forma de sal, principalmente como sal de sodio. Su peso molecular promedio  $M_w$  se encuentra usualmente de 4 000 hasta 15 000.

25 Los aditivos (A3.5) son asimismo conocidos y se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo el nombre de Tamol® (BASF).

Además, la suspensión puede contener otros componentes.

En este caso puede tratarse, por ejemplo, de agentes de protección frente a la oxidación.

30 Como ejemplos de agentes antioxidantes pueden mencionarse las clases conocidas de los fenoles impedidos estéricamente, de las aminas aromáticas, de los tiosinergistas, de los fosfitos y fosfonitos y de las aminas impedidas estéricamente.

35 Los agentes antioxidantes a base de fenoles impedidos estéricamente contienen como bloque de construcción esencial un fenol sustituido por al menos un grupo terc.-butilo en posición orto, principalmente por grupos ter.-butilo en ambas posiciones orto hacia el grupo OH. La mayoría de productos conocidos contienen varios de estos bloques de construcción que están enlazados entre sí a través de diferentes miembros de puente.

Los agentes antioxidantes a base de aminas aromáticas son principalmente diarilaminas, productos de condensación de amina/cetona, por ejemplo condensados de anilina/acetona y p-fenilendiaminas sustituidos.

Ejemplos de tiosinergistas son las sales de metal de ácidos dialquilditiocarbámicos, dialquilditiofosfato de cinc y ésteres (principalmente ésteres de dilaurilo, dimiristilo y diestearilo) de ácido tiodipropiónico.

40 Los agentes antioxidantes a base de fosfitos y fosfonitos son usualmente los ésteres de los correspondientes ácidos fosfóricos con fenoles alquilsustituidos, principalmente ter.-butilsustituidos.

Los agentes antioxidantes a base de aminas estéricamente impedidas (HALS) contienen como bloque de construcción esencial una piperidina 2,6-dialquilsustituida, principalmente dimetilsustituida, que está conectada en posición 4 a través de los más variados miembros de puente con otros bloques de construcción piperidina.

45 Los agentes antioxidantes son conocidos en general y se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo los nombres Irganox®, Irgafos®, Chimassorb® y Irgastab® (Ciba), Topanol® (ICI), Hostanox® (Clariant) y Goodrite® (Goodyear).

Si en la suspensión en el paso (a) del proceso de la invención está contenido un agente antioxidante, su contenido se encuentra por lo regular de 0,1 hasta 5 % en peso, principalmente de 0,1 hasta 2 % en peso respecto del peso total de la suspensión.

5 Adicionalmente, pueden estar contenidas además cantidades bajas de antiespumantes (0,01 hasta 0,2 % en peso respecto del peso total de la suspensión, por ejemplo, de las empresas Tego, Byk, Borchers) y de biocidas (0,01 hasta 0,5 % en peso respecto del peso total de la suspensión, por ejemplo de las empresas Thor, Rohm & Haas) en la suspensión.

10 La granulometría de la suspensión en el paso (a) del proceso de la invención para producir una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado se encuentra preferentemente en el rango de 0,01  $\mu\text{m}$  hasta 10  $\mu\text{m}$ , más preferible en el rango de 0,01 hasta 5  $\mu\text{m}$ . Una determinación se efectúa preferentemente con ayuda de un grindómetro mediante difracción de láser (empresa Malvern, Cilas).

La granulometría de la suspensión puede ajustarse en general por medio de métodos conocidos en el estado de la técnica.

15 De esta manera, típicamente se introduce primero el componente pigmento (A1) en un componente solvente que puede ser el componente solvente (A0) y preferentemente es agua, y se introduce por lo menos una parte del aditivo (A3) y opcionalmente otros componentes a la suspensión. Después se somete a una tritución en húmedo y el primer componente de material de carga se adiciona a la suspensión antes y después de la tritución en húmedo y luego la suspensión se somete a un secamiento por pulverización, opcionalmente después de adicionar las cantidades residuales de componente aditivo (A3).

20 El componente pigmento puede emplearse aquí como polvo seco o en forma de una tarta prensada.

25 El componente de pigmento es preferentemente un producto terminado, es decir el tamaño de grano primario del pigmento ya se ha ajustado al valor deseado para la aplicación. Esta terminación de pigmento se recomienda principalmente en el caso de pigmentos orgánicos puesto que los productos crudos producidos en la síntesis de pigmento por lo regular no son adecuados directamente para la aplicación. En el caso de pigmentos inorgánicos, por ejemplo en el caso de pigmentos de óxidos y de vanadato de bismuto, el ajuste del tamaño de grano primario también puede efectuarse en la síntesis de pigmento, de tal modo que las suspensiones de pigmento producidas pueden emplearse directamente en el proceso de acuerdo con la invención.

30 Puesto que los componentes de pigmento terminados usualmente se reaglomeran nuevamente durante el secamiento, en una suspensión acuosa se someten a una tritución húmeda, por ejemplo a una molienda en un molino de esferas con agitador.

Por lo menos una parte del aditivo contenido en la preparación de pigmento terminada debe estar presente durante la tritución húmeda, preferentemente se adiciona toda la cantidad de aditivo antes de la tritución húmeda.

Con el fin de lograr una distribución lo más homogénea posible del agente antioxidante que eventualmente también forma un componente de las preparaciones de pigmento, éste también se adiciona antes de la tritución húmeda.

35 Cuando se emplea un material de carga del primer componente de material de carga, éste puede adicionarse antes o después de la tritución húmeda. Si éste ya tiene la distribución de tamaños de grano deseada, preferentemente se dispersa apenas después de la tritución húmeda del componente de pigmento en la suspensión de pigmento. Esto es válido principalmente para materiales de relleno con una baja dureza, como creta, los cuales se trituraron sin desearse al moler el pigmento. De manera inversa, la tritución requerida aún de un material de carga de partícula gruesa se combina de manera ventajosa con la tritución del pigmento.

40 Mediante el secado descrito en mayor detalle abajo, en el paso (b) se producen granulados de partícula gruesa con tamaños de grano promedio  $> 50 \mu\text{m}$ .

45 La granulación por pulverización se efectúa preferiblemente en una torre de pulverización (aspersión) con boquillas de un material. La suspensión se asperge aquí en forma de gotas más grandes, en cuyo caso el solvente se evapora en su gran parte, y en gran medida se generan granulados con forma de esferas que tienen una superficie particularmente lisa (valores de BET por lo regular de  $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ , principalmente  $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

La temperatura de entrada de gas en la torre de pulverización se encuentra en general de 130 hasta 300°C, preferible de 150 hasta 300°C. La temperatura de salida del gas por lo regular es de 60 hasta 150°C, preferentemente de 70 hasta 130°C.

La humedad residual del granulado de pigmento obtenido aquí se encuentra preferiblemente en < 5 % en peso.

5 En el paso (b) del proceso de la invención para producir una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado se ponen en contacto las gotas generadas en el paso (a) con una corriente de gas que tiene una temperatura dada para que se obtenga un secamiento y se obtenga un granulado con un contenido de humedad residual predeterminada.

En este aspecto, el paso (b) del proceso de la invención para producir una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado corresponde entonces a un secamiento por pulverización convencional.

10 Sin embargo, de acuerdo con la invención en el paso (b) antes de lograr el contenido de humedad residual, las gotas se exponen, por lo menos parcialmente, a un aerosol que contiene un segundo componente sólido de material de carga. El aerosol se introduce de tal manera que las gotas se exponen completamente.

Esto puede lograrse, por ejemplo, proporcionando otra entrada en el dispositivo de atomización por la cual pueda introducirse el aerosol al dispositivo de atomización.

Esto se efectúa usualmente en la sección superior del dispositivo de atomización.

15 La dosificación del segundo componente de material de carga se efectúa, por ejemplo, mediante un tornillo para material sólido, en cuyo caso se forma un aerosol con aire, el cual se introduce con una presión determinada, por ejemplo en el rango de 1 hasta 10 bar, preferentemente 2 hasta 6 bar, al dispositivo de atomización. La dosificación del segundo componente de material de carga se efectúa dependiendo de la dosificación de la suspensión de pigmento al dispositivo de atomización. La dosificación del segundo componente de material de carga es preferentemente de 0,01 hasta 2 % en peso, más preferible de 0,01 hasta 1,0 % en peso, aún más de 0,01 hasta 0,5 % en peso respecto del granulado obtenido.

La temperatura de la corriente de gas al ponerse en contacto en el paso (b) se encuentra preferentemente en el rango de 70°C hasta 250°C.

Típicamente, las temperaturas de entrada de gas a la entrada del dispositivo de atomización son un poco mayores. Las temperaturas están preferentemente en los rangos arriba mencionados.

25 El contenido de humedad residual del granulado puede variar adecuando la temperatura de la corriente de gas y la velocidad de flujo al contenido deseado de humedad residual.

Típicamente, el contenido de humedad residual del granulado es de máximo 5 % en peso, respecto del peso total del granulado.

30 El segundo componente sólido de material de carga es preferentemente un polvo blanco suelto en forma de agregados de partículas primarias < 50 nm.

El segundo componente sólido de material de carga puede contener uno o varios materiales de carga y también puede contener principalmente tales materiales sólidos que se seleccionaron para el primer componente sólido. Aunque preferentemente se distinguen un primer y un segundo componente de material sólido.

35 Además, el segundo componente sólido de material de carga puede ser idéntico al primer componente sólido de material de carga en su composición.

Un proceso similar en relación con la granulación de productos que pueden fundirse (formación de perlas o *prilling*), se revela en la DE 1 542 149.

Materiales de carga adecuados para el segundo componente de material de carga pueden seleccionarse a partir de los materiales de carga ejemplares listados para el primer componente de material de carga.

40 Preferiblemente, el segundo componente sólido de material de carga en aerosol contiene al menos uno de los materiales sólidos seleccionado del grupo que se compone de ácido silícico, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y sulfato de bario.

El segundo componente sólido de material de carga contiene particularmente preferible ácido silícico.

45 En el caso del ácido silícico, o sílice, puede tratarse de ácidos silícicos hidrofugados o hidrófilos, precipitados o pirogénicos.

En el contexto de la presente invención, bajo el término "ácido silícico" también se denomina dióxido de silicio.

Los ácidos silícicos precipitados se obtienen de manera típica por reacción de silicato de sodio con ácido sulfúrico.

Ácidos silícicos pirogénicos se obtienen típicamente mediante reacción de tetracloruro de silicio con agua con desprendimiento de gases de cloruro de hidrógeno.

- 5 Fabricantes de ácidos silícicos son, por ejemplo, Degussa AG (Sipernat®, Ultrasill® y Sident®, Aerosil®, Aerodisp®, Aeroxide®, Aeroperl®), Wacker Chemie AG (HDK®), Dupont (LoVel, HiSil).

El granulado obtenido tienen preferentemente un tamaño de partícula promedio en el rango de 10 µm hasta 5000 µm. Más preferiblemente, el tamaño de partícula promedio es de 20 µm hasta 1000 µm.

- 10 En el paso (c) del proceso de la invención se efectúa la separación del granulado de la corriente de gas. El aerosol introducido en la corriente de gas se separa igualmente del granulado. Esto puede efectuarse, por ejemplo, con separador-ciclones.

El granulado obtenido por el proceso de la invención tiene una composición de pigmento que contiene

(A1) 5 hasta 90 % en peso respecto del peso total de la composición del componente de pigmento;

(A2) 0 hasta 70 % en peso respecto del peso total de la composición del primer componente de material de carga;

- 15 (A3) 10 hasta 70 % en peso del componente aditivo surfactante respecto de la suma de los pesos de los componentes (A1) y (A2),

(A4) 0,01 hasta 2 % en peso respecto del peso total de la composición del segundo componente sólido de material de carga y de opcionalmente otros componentes,

- 20 en cuyo caso la suma de las fracciones en peso de todos los componentes, calculada respecto del peso total, da como resultado 100 % en peso.

Los componentes son preferentemente los componentes arriba mencionados, requeridos y opcionalmente presentes, a saber: (A1) hasta (A4), (A0), agentes de oxidación, antiespumantes y biocidas.

La composición de los componentes (A1) hasta (A4) contiene preferentemente las siguientes fracciones en la composición.

- 25 (A1) 10 hasta 85 % en peso del componente pigmento;

(A2) 0 hasta 70 % en peso del primer componente de material de carga;

(A3) 15 hasta 70 % en peso del componente aditivo surfactante y

(A4) 0,01 hasta 1 % en peso del segundo componente sólido de material de carga .

- 30 Puesto que por lo menos una parte del componente de material de carga no se introduce ya a la suspensión, como convencionalmente, sino que se introduce al granulado en forma de un aerosol según el proceso de producción de la invención, resulta un granulado distinto del estado de la técnica, el cual tiene propiedades preferidas.

Otros objeto de la presente invención es, por lo tanto, una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado, que puede obtenerse según el proceso de la invención.

- 35 Tales preparaciones sólidas de pigmento en forma de un granulado son útiles, por ejemplo, en aparatos dosificadores de sólidos de la empresa Fast & Fluid Management o en aparatos para la dosificación de sólidos según EP 1388365 para la coloración de lacas, colorantes, pinturas, tintes, sistemas de recubrimiento, como cemento, concreto, enlucidos, materiales de empalme, composiciones para hermetizar, tintas de impresión, materiales poliméricos, también en conexión con sistemas de mezcla de color.

### Ejemplos

- 40 **Ejemplos 1 hasta 3:**



5 La preparación de los granulados de pigmento se efectúa ajustando una suspensión de x % de pigmento terminado (A1), y % de componente de material de carga (A2), z % de aditivo (A3) en a % de agua adicionando hidróxido de sodio al 25 % en peso a un valor de pH de 7, moliendo en un molino de esferas a un valor  $d_{50}$  de  $< 1 \mu\text{m}$  y luego granulando por pulverización en una torres de pulverización con boquilla de un material (temperatura de entrada de gas 165°C, temperatura de salida de gas 70°C) con u na humedad residual de  $< 5\%$ . Mediante un tornillo para material sólido se dosifica 0,02 % del segundo componente de material de carga (A4) respecto de (A1+A2) mediante una corriente de aire.

**Ejemplos 1-3**

A0	%	A1	%	A2	%	A3	%
Agua	50	P.Y. 74	40	Talco	0	*	10
Agua	50	P.V. 23	5	Talco	35	*	10
Agua	50	P.O. 67	40	Talco	0	*	10

\*copolímero en bloque de óxido de propileno/óxido de etileno con bloque central de polipropileno, con un contenido de óxido de etileno de 50% y con un peso molecular promedio M de 6500.

10 **Ejemplo de comparación 1:**

Como el ejemplo 1 sin (A4).

**Ejemplo de comparación 2:**

0,02 % en peso de Aerosil 200 respecto de (A1+A2+A3) se adicionan a la suspensión de material molido la cual se granula por pulverización.

15 **Ejemplo de comparación 3:**

1,0 % en peso de Aerosil 200 respecto de (A1+A2+A3) se adicionan a la suspensión de material molido la cual se granula por pulverización.

20 La determinación de la fuerza de color de los granulados de pigmento se efectúa por colorimetría en el aclaramiento a blanco (indicación del equivalente de color FAE, DIN 55986) en una pintura de dispersión a base de agua. Para esto se homogeniza una mezcla respectivamente de 1,25 g de granulado de pigmento y 50 g de un aglutinante de prueba a base de estireno/acrilato, con contenido de agua, con un contenido de pigmento blanco de 16,4 % en peso (TiO<sub>2</sub>, Kronos 2043) (aglutinante de prueba 00-1067, BASF) en un vaso plástico de 150 ml con un mezclador de alta velocidad por 3 min a 1500 r/min. La pintura obtenida se despliega luego con un raspador en espiral de 100  $\mu\text{m}$  sobre un cartón negro/blanco y se seca por 30 min.

25 Las características de color (colorística) de los ejemplos comparativos 1-3 y del ejemplo 1 son idénticas. Las cantidades bajas de segundo componente de material de carga no tienen influencia en la colorística.

Determinación de las características de flujo libre o del comportamiento de flujo:

30 Para el uso de granulados capaces de fluir libremente en aparatos de dosificación es importante el comportamiento de flujo. La capacidad de flujo se mide por la capacidad de flujo en embudos de prueba, aunque no se reconocen perturbaciones de flujo debido a formación de puentes o de pozos.

35 El granulado según el ejemplo 1 muestra en comparación con el ejemplo de comparación 1-3 u tiempo algo más corto de derrame (32 vs. 37 segundos desde un embudo de prueba con 50 ml de volumen y una abertura de 2 mm. Sin embargo si se dejan los materiales a ensayar por 24 h a temperatura ambiente, en el caso del ejemplo de comparación 1-3 puede reconocerse sobre la superficie una capa dura que ya no fluye libremente. En el ejemplo 1-3 ese efecto no se presenta.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para producir una preparación de pigmento sólida en forma de un granulado, que contiene los pasos de  
(a) atomizar una suspensión que contiene
- (A0) 30 hasta 90 % en peso de un componente solvente respecto del peso total de la suspensión;
- 5 (A1) 2 hasta 60 % en peso de un componente de pigmento respecto del peso total de la suspensión;
- (A2) 0 hasta 50 % en peso de un primer componente de material de carga respecto del peso total de la suspensión,
- (A3) 10 hasta 70 % en peso de un componente aditivo surfactante respecto de la suma de los pesos de los componentes (A1) y (A2), y opcionalmente otros componentes,
- 10 en cuyo caso la suma de las fracciones en peso de todos los componentes, calculada respecto del peso total, da como resultado 100 % en peso,
- en un dispositivo de atomización;
- (b) poner en contacto las gotas generadas en el paso (a) con una corriente de gas que tiene una temperatura predeterminada para su secamiento y se produce un granulado con un contenido predeterminado de humedad residual y
- 15 (c) separar el granulado de la corriente de gas,
- caracterizado porque antes de lograr el contenido de humedad residual en el paso (b) las gotas se exponen al menos parcialmente a un aerosol que contiene un segundo componente sólido de material de carga.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la granulometría de la suspensión en el paso (a) presente un valor en el rango de 0,01  $\mu\text{m}$  hasta 10  $\mu\text{m}$ .
- 20 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la temperatura de la corriente de gas en la puesta en contacto en el paso (b) se encuentra en el rango de 70°C hasta 250°C.
4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el contenido de humedad residual del granulado es de máximo 5 % en peso respecto del peso total del granulado.
- 25 5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque el segundo componente sólido de material de carga en el aerosol comprende al menos uno de los sólidos seleccionados del grupo que se compone de ácido silícico, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y sulfato de bario.
6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque el segundo componente sólido de material de carga contiene ácido silícico.
- 30 7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque el granulado obtenido tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de 10  $\mu\text{m}$  hasta 5000  $\mu\text{m}$ .
8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque el granulado obtenido tiene una composición de pigmento que contiene
- (A1) 5 hasta 90 % en peso respecto del peso total de la composición del componente de pigmento;
- (A2) 0 hasta 70 % en peso respecto del peso total de la composición del primer componente de material de carga;
- 35 (A3) 10 hasta 70 % en peso del componente aditivo surfactante respecto de la suma de los pesos de los componentes (A1) y (A2),
- (A4) 0,01 hasta 2 % en peso respecto del peso total de la composición del segundo componente sólido de material de carga,
- 40 y opcionalmente otros componentes, en cuyo caso la suma de las fracciones en peso de todos los componentes, calculada respecto del peso total, da como resultado 100 % en peso.

9. Preparación de pigmento sólido en forma de un granulado, la cual puede obtenerse según el proceso según una de las reivindicaciones 1 hasta 8.