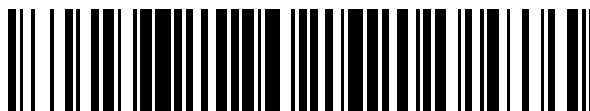


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 002**

51 Int. Cl.:

C09C 1/40 (2006.01)

C01B 25/36 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2008 E 08773750 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2176363**

54 Título: **Fosfato de aluminio dihidrato como pigmento blanco en agentes de pintar**

30 Prioridad:

10.07.2007 DE 102007031960

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

18.02.2013

73 Titular/es:

**BK GIULINI GMBH (100.0%)
GIULINISTR. 2
67065 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**THAUERN, HENRIKE;
SCHMITT, MICHAEL y
STAFFEL, THOMAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 396 002 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

Fosfato de aluminio dihidrato como pigmento blanco en agentes de pintar

La presente invención se refiere al uso de ortofosfato de aluminio dihidrato como pigmento blanco con propiedades de protección contra la corrosión en pinturas, barnices, etc., así como a un procedimiento para su preparación.

5 Se conoce un gran número de pigmentos blancos. Como constituyente de pinturas, barnices y otros agentes de pintar deben dar lugar a una cubrición del fondo tratado de otro color con el mayor grado de blanco posible. Evidentemente, a este respecto deben ser compatibles con los demás componentes del agente de pintar. A los pigmentos blancos preferentes pertenece el dióxido de titanio, que presenta no solo como polvo sino también en los
 10 agentes de pintar un grado de blanco extraordinariamente alto. Sin embargo, en la preparación con la correspondiente pureza también es muy caro, de tal manera que se ha intentado sustituir el mismo completa o parcialmente por otros pigmentos blancos o cargas. Con frecuencia se usan, por ejemplo, carbonato cálcico (cal), sulfato cálcico (yeso), silicato de aluminio (arcilla, caolín), silicato de magnesio (talco), óxido de aluminio, óxido de cinc. Sin embargo, ya que todos estos productos no alcanzan la capacidad cubridora del dióxido de titanio, se tienen que usar en mayores cantidades que el dióxido de titanio, lo que disminuye la resistencia a la abrasión y lo que
 15 conduce a una mayor necesidad de aglutinante. Por tanto, en agentes de pintar de alta calidad se usa siempre dióxido de titanio.

Por el documento WO 2006/024959 A2 se sabe que el fosfato de aluminio amorfo, que debido a una forma de preparación especial incluye poros de aire, se puede usar como pigmento blanco en agentes de pintar, particularmente junto con dióxido de titanio. Sin embargo, ya que este producto presenta índices de absorción muy
 20 altos debido a la estructura amorfa y, por tanto, se une mucho disolvente al agente de pintar, tales agentes de pintar, a excepción del uso de pequeñas cantidades de pigmento, no son estables en almacenamiento ya que se espesan intensamente. El elevado consumo de aglutinante conduce adicionalmente a una disminución de la resistencia a la abrasión.

Por el documento DE 10 2006 024864.4 A1 se sabe además que se puede usar una mezcla de fosfato de aluminio amorfo y fosfato de aluminio sin agua cristalino (berlinita) como agente de protección contra la corrosión en agentes de pintar para superficies de metal. Tampoco estos agentes se pueden usar como pigmento blanco en una cantidad
 25 suficiente, debido al elevado índice de absorción.

En J. Gomez Morales, R. Rodriguez Clemente, E. Matijevic, J. Colloid and Interface Sci. 1992, 151 (2), 555-562 se desvelan partículas cristalinas de variscita y su preparación. M. M. Beppu y col., J. Coat. Technol. 1997, 69, 81-67 desvela el uso de fosfatos de aluminio amorfos como cargas y la sustitución de dióxido de titanio como pigmento
 30 blanco. El documento EP1860159 desvela la preparación de berlinita, un ortofosfato de aluminio sin agua.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de pigmentos blancos útiles y el objetivo de proporcionar pigmentos correspondientes.

Ahora se ha hallado sorprendentemente que el ortofosfato de aluminio como dihidrato no solo como polvo sino
 35 también en agentes de pintar presenta un grado de blanco muy alto, que casi alcanza el del dióxido de titanio. Debido a la estructura cristalina y al índice de absorción bajo como consecuencia de esto se consigue una menor necesidad de disolvente y aglutinante, de tal manera que los agentes de pintar no se espesan y presentan también una mayor resistencia a la abrasión. En combinación con dióxido de titanio se continúan mejorando estas propiedades.

40 Por tanto, el anterior objetivo se alcanza mediante un pigmento blanco de ortofosfato de aluminio dihidrato cristalino.

El ortofosfato de aluminio dihidrato es un compuesto conocido que aparece en la naturaleza, por ejemplo, como variscita.

La preparación de los pigmentos de acuerdo con la invención se realiza de forma en sí conocida mediante reacción
 45 de compuestos de aluminio con ácido fosfórico o fosfatos en solución acuosa a temperaturas aumentadas, particularmente de 80-120 °C, precipitando el ortofosfato de aluminio difícilmente soluble como dihidrato cristalino o uniéndose a partir del producto amorfo que se produce en primer lugar mediante recristalización y separándose. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar hidróxido de aluminio con ácido fosfórico o sulfato de aluminio con fosfato sódico. A continuación se realiza un secado y si se desea una molienda hasta el tamaño de grano necesario.

Siempre que el tamaño de grano del ortofosfato de aluminio obtenido no sea ya lo suficientemente fino, sigue una
 50 molienda o cribado o tamizado. Preferentemente, el tamaño de grano en el intervalo de D_{50} debería tener 1 - 15 μm y de D_{90} 1 - 30 μm , encontrándose D_{90} por encima de D_{50} . Particularmente deberían ser $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ y $D_{90} = 15 \mu\text{m}$. Es más preferente cuando existe como máximo aproximadamente un 0,01 % de parte de grano con un tamaño de más de 32 μm .

El peso específico aparente se encuentra preferentemente en el intervalo de 300 a 1000 g/l, particularmente en el
 55 intervalo de 500 a 900 g/l.

5 El pigmento blanco de acuerdo con la invención ortofosfato de aluminio dihidrato es adecuado para la sustitución de dióxido de titanio en agentes de pintar y puede usarse tanto en imprimaciones como en pinturas cubrientes. Además de la adecuación como pigmento blanco posee también un buen efecto de protección contra la corrosión y se puede usar, por tanto, también como agente de protección contra la corrosión en fondos metálicos. A los agentes de pintar para los que se puede usar ortofosfato de aluminio dihidrato pertenecen pinturas a base de agua y disolvente, barnices a base de agua y disolvente así como veladuras.

10 La formulación de tales agentes de pintar es de por sí conocida para el experto. Habitualmente contienen agua o un disolvente orgánico como fluido, un aglutinante en forma de resinas sintéticas no volátiles, aditivos para la regulación del comportamiento de flujo, del secado, fotoprotectores, conservantes, antiespumantes, etc. así como pigmentos para el ajuste de la coloración deseada. Las formulaciones concretas se rigen entre otras cosas por el fondo a cubrir, el tipo del agente de pintar, la forma de aplicación prevista, etc. Por motivos medioambientales y debido al riesgo de incendio de disolventes orgánicos se prefieren actualmente dispersiones acuosas de resina sintética como base del agente de pintar. Para desvelar otras particularidades se hace referencia a la descripción extensa en el anterior documento WO2006/024959A2.

15 El ortofosfato de aluminio dihidrato es bastante compatible con los constituyentes contenidos habitualmente en agentes de pintar. Típicamente se incluyen de aproximadamente el 5 al 20 % en peso de ortofosfato de aluminio dihidrato en los agentes de pintar. Sin embargo, siempre que esté prevista antes de la aplicación una dilución, eventualmente se pueden usar también proporciones mayores.

20 Los siguientes ejemplos deben ilustrar adicionalmente la invención, sin embargo, sin limitar la misma a las formas de realización descritas en concreto. Todas las indicaciones en % se refieren al peso, a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1: preparación de ortofosfato de aluminio dihidrato

25 Se dispone ácido fosfórico (583 g al 84 %, 5,0 mol) en 1600 ml de agua y se calienta a aproximadamente 110 °C, después se añade por porciones con agitación hidróxido de aluminio (410 g, hidrato húmedo con el 5 % de agua, 5,0 mol) y respectivamente se espera hasta que se haya disuelto todo, calentándose la mezcla de reacción a aproximadamente 120 °C. Después se enfría a temperatura ambiente y el sólido cristalino precipitado se aspira a través de un filtro de papel (S&S N° 604 Ø =110 mm), se lava con 65 ml de agua y se seca durante una noche a 110 °C.

Rendimiento 929 g, correspondiente al 96,3 %.

30 El producto presenta en el difractograma en polvo los reflejos típicos para dihidrato a 37, 39, 42° y 66° (escala 4-theta).

Ejemplo 2: producción de los agentes de pintar

35 Para la preparación de formulaciones comparativas se modifican formulaciones conocidas mediante sustitución parcial o completa del dióxido de titanio por el ortofosfato de aluminio dihidrato de acuerdo con la invención o el AP amorfo conocido.

1) pintura interna, formulación convencional (sustitución parcial del TiO₂)

Cantidad en g	Sustancia
267,5	Agua
1,0	Fosfato agente dispersante
3,0	Éter de celulosa
1,0	KOH
1,5	Acrilato agente dispersante
130,0	CaCO ₃ natural (5 µm)
80,0	Pigmento
110,0	Acetato de vinilo dispersión
200,0	CaCO ₃ natural (2,5 µm)
80,0	CaCO ₃ precipitado (0,3 mm)
50,0	CaCO ₃ natural (5 µm)
50,0	Talco
40,0	Caolín
1,0	PU espesante
2,0	Conservante
3,0	Antiespumante
Σ 1000	

ES 2 396 002 T3

- 1a) Pigmento dióxido de titanio 80 g
- 1b) Pigmento dióxido de titanio 40 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 20 g
- 1c) Pigmento dióxido de titanio 40 g, fosfato de aluminio amorfo 10 g
- 1d) Pigmento dióxido de titanio 40 g, fosfato de aluminio amorfo 20 g

5 1) pintura interna, formulación convencional (sustitución del TiO₂)

Cantidad en g	Sustancia
266,0	Agua
1,0	Fosfato agente dispersante
3,0	Éter de celulosa
1,0	KOH
3,0	Acrilato agente dispersante
1,0	Antiespumante
150,0	CaCO ₃ natural (5 µm)
60,0	Pigmento
110,0	Acetato de vinilo dispersión
200,0	CaCO ₃ natural (2,5 µm)
60,0	CaCO ₃ precipitado (0,3 µm)
50,0	CaCO ₃ natural (5 µm)
50,0	Talco
40,0	Caolín
1,0	PU espesante
2,0	Conservante
2,0	Antiespumante
Σ 1000	

- 1e) Pigmento dióxido de titanio 60 g
- 1f) Pigmento ortofosfato de aluminio dihidrato 60 g
- 1g) Pigmento ortofosfato de aluminio amorfo 60 g

10 2) pintura de silicona, formulación convencional

Cantidad en g	Sustancia
250,0	Agua
1,0	Fosfato agente dispersante
3,0	Éter de celulosa
1,0	KOH
3,0	Acrilato agente dispersante
1,0	Antiespumante
120,0	Pigmento
80,0	Talco
80,0	Caolín
100,0	CaCO ₃ natural (2,5 µm)
100,0	CaCO ₃ natural (5 µm)
130,0	Acrilato de estireno dispersión
6,0	Gasolina de ensayo
110,0	Resina de silicona dispersión
10,0	Agente de hidrofugación
2,0	Agente de conservación de recipiente
7,0	Agente de conservación de película
4,0	PU espesante
2,0	Antiespumante
Σ 1000	

- 2a) Pigmento dióxido de titanio 120 g

ES 2 396 002 T3

2b) Pigmento dióxido de titanio 60 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 60 g

2c) Pigmento dióxido de titanio 60 g, fosfato de aluminio amorfo 60 g

3) pintura externa, formulación convencional

Cantidad en g	Sustancia
197,0	Agua
3,0	Éter de celulosa
1,0	Fosfato agente dispersante
1,0	KOH
3,0	Acrilato agente dispersante
220,0	CaCO ₃ natural (5 µm)
180,0	Pigmento
300,0	Acrilato de estireno dispersión
2,0	Antiespumante
40,0	Talco
30,0	Caolín
15,0	Gasolina de ensayo
2,0	Agente de conservación de recipiente
2,0	Agente de conservación de película
2,0	Antiespumante
2,0	PU espesante
Σ 1000,0	

5 3a) Pigmento dióxido de titanio 180 g

3b) Pigmento dióxido de titanio 90 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 90 g

3c) Pigmento dióxido de titanio 90 g, fosfato de aluminio amorfo 90 g

4) estabilidad en almacenamiento

10 Se estableció la estabilidad en almacenamiento mediante mediciones de la viscosidad. Para el ensayo se almacenaron los agentes de pintar durante cuatro semanas a 50 °C. La viscosidad se midió el día directamente después de la preparación y después semanalmente. Se mostró que las pinturas que contienen el ortofosfato de aluminio amorfo presentan una elevada viscosidad inicial o incluso después de una semana se solidificaron tanto que ya no era posible una medición de la viscosidad. Los agentes de pintar que contienen ortofosfato de aluminio dihidrato mostraron una viscosidad constante a lo largo de toda la duración del ensayo.

Pintura	Viscosidad mPa/s primer día	Viscosidad mPa/s después de 4 semanas
1a) Pigmento dióxido de titanio 80 g	34000	83000
1b) Pigmento dióxido de titanio 40 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 20 g	14700	14050
1c) Pigmento dióxido de titanio 40 g, fosfato de aluminio amorfo 10 g	40400	45800
1d) Pigmento dióxido de titanio 40 g, fosfato de aluminio amorfo 20 g	69200	68200
1e) Pigmento dióxido de titanio 60 g	19200	19700
1f) Pigmento ortofosfato de aluminio dihidrato 60 g	17200	17150
1g) Pigmento ortofosfato de aluminio amorfo 60 g	se solidificó durante la preparación	
2a) Pigmento dióxido de titanio 120 g	18150	16200
2b) Pigmento dióxido de titanio 60 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 60 g	27700	30300
2c) Pigmento dióxido de titanio 60 g, fosfato de aluminio amorfo 60 g	26000	se solidificó después de una semana
3a) Pigmento dióxido de titanio 180 g	12450	13200
3b) Pigmento dióxido de titanio 90 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 90 g	31100	30200
3c) Pigmento dióxido de titanio 90 g, fosfato de aluminio amorfo 90 g	34450	se solidificó después de una semana

5) comparación del grado de blanco

El grado de blanco de las distintas formulaciones se estableció aplicando mediante una rasqueta una capa de pintura de 300 µm de espesor sobre una lámina de PVC negra. Después de una duración de secado de 5 días se mide la luz reflejada mediante iluminación difusa en un ángulo de 0° (Minolta, Chromameter CR-200).

5

Pintura	Y (valor de referencia de la claridad del sistema colorimétrico de CIE)
1a) Pigmento dióxido de titanio 80 g	90,8
1 b) Pigmento dióxido de titanio 40 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 20 g	89,3
1c) Pigmento dióxido de titanio 40 g, fosfato de aluminio amorfo 10 g	86,6
1d) Pigmento dióxido de titanio 40 g, fosfato de aluminio amorfo 20 g	89,1
1e) Pigmento dióxido de titanio 60 g	89,2
1f) Pigmento ortofosfato de aluminio dihidrato 60 g	87,8
1g) Pigmento ortofosfato de aluminio amorfo 60 g	demasiado sólido para aplicar
2a) Pigmento dióxido de titanio 120 g	87,7
2b) Pigmento dióxido de titanio 60 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 60 g	84,5
2c) Pigmento dióxido de titanio 60 g, fosfato de aluminio amorfo 60 g	88,1
3a) Pigmento dióxido de titanio 180 g	87,7
3b) Pigmento dióxido de titanio 90 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 90 g	82,9
3c) Pigmento dióxido de titanio 90 g, fosfato de aluminio amorfo 90 g	86,7

6) pérdida por abrasión

La pérdida por abrasión (resistencia a la abrasión) se determinó de acuerdo con DIN E Norma 13 300. Para esto se aplicaron de las distintas formulaciones mediante una rasqueta capas de pintura de 300 µm de espesor sobre una lámina de PVC negra. Después de un tiempo de secado de 4 semanas se pesó las láminas de muestra revestida y se sometió en un aparato de ensayo de abrasión a 200 ciclos de abrasión. Después, la muestra se lavó, se secó y se pesó de nuevo. Se determinó la pérdida de masa, a partir de la cual se calculó la pérdida media de espesor de capa.

10

Pintura	Pérdida por abrasión [µm]
1a) Pigmento dióxido de titanio 80 g	58
1b) Pigmento dióxido de titanio 40 g, ortofosfato de aluminio dihidrato 20 g	40
1 c) Pigmento dióxido de titanio 40 g, fosfato de aluminio amorfo 10 g	76
1d) Pigmento dióxido de titanio 40 g, fosfato de aluminio amorfo 20 g	84

15 Los anteriores ejemplos muestran que el dióxido de titanio en los agentes de pintar se puede sustituir por el ortofosfato de aluminio dihidrato de acuerdo con la invención, siendo el grado de blanco ligeramente menor. Incluso cuando el 50 % de dióxido de titanio se sustituye solo por el 25 % del ortofosfato de aluminio dihidrato, el grado de blanco disminuye solo de forma mínima. El grado de blanco de los agentes de pintar es comparable con las formulaciones en las que el dióxido de titanio se sustituyó por el fosfato de aluminio amorfo. No obstante, con el uso del fosfato de aluminio amorfo debido al elevado índice de absorción no es posible una sustitución de cantidades iguales, ya que la pintura no es estable y se solidifica incluso durante la preparación o después de una semana.

20

Sorprendentemente, la resistencia a la abrasión está considerablemente aumentada con respecto a todas las formulaciones comparativas. Esto podría deberse a un menor índice de absorción del ortofosfato de aluminio dihidrato. Por ello se disminuye la necesidad de aglutinante, lo que conduce a una mayor resistencia a la abrasión con respecto a pinturas que contienen dióxido de titanio.

25

REIVINDICACIONES

1. Pigmento blanco para agentes de pintar compuesto por ortofosfato de aluminio dihidrato cristalino.
2. Pigmento blanco de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ortofosfato de aluminio presenta un tamaño de grano D_{50} de 1 - 15 μm y D_{90} de 1 - 30 μm .
- 5 3. Pigmento blanco de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ortofosfato de aluminio presenta un peso específico aparente de 300 a 1000 g/l.
4. Pigmento blanco de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** se usa en agentes de pintar acuosos y que contienen disolvente para el ámbito interno y/o externo.
- 10 5. Uso de ortofosfato de aluminio dihidrato de acuerdo con la reivindicación 1 como pigmento blanco en pinturas de dispersión acuosas para el ámbito interno y/o externo en combinación con otros pigmentos blancos, particularmente dióxido de titanio.
6. Preparación de pigmentos blancos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas:
 - a) reacción de una sal de aluminio y/o hidróxido de aluminio con ácido fosfórico y/o un fosfato en fase acuosa a temperaturas de 80 - 120 $^{\circ}\text{C}$
 - 15 b) precipitación del ortofosfato de aluminio como dihidrato en forma cristalina
 - c) retirada mediante filtración del ortofosfato de aluminio y
 - d) secado del ortofosfato de aluminio.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el ortofosfato de aluminio en una etapa f) se muele y/o tamiza hasta un tamaño de grano $D_{50} = 15 \mu\text{m}$ y $D_{90} = 30 \mu\text{m}$.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado porque** el hidróxido de aluminio se hace reaccionar con ácido fosfórico.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado porque** la sal de aluminio es un sulfato de aluminio y se hace reaccionar con fosfato sódico.