

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 865**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2007 E 07835333 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2087045**

54 Título: **Dispersión de pigmentos**

30 Prioridad:

09.11.2006 EP 06123767

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

17.03.2014

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem , NL**

72 Inventor/es:

**GREENWOOD, PETER y
LAGNEMO, HANS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 448 865 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

Dispersión de pigmentos

La presente invención se refiere a una dispersión acuosa de pigmentos, a un método para proporcionar dicha dispersión, y al uso de esta.

5 **Antecedentes de la invención**

A menudo, los pigmentos inorgánicos se incorporan en diversos polímeros como agentes blanqueantes, agentes de tintado u opacificantes. Pigmentos tales como TiO_2 son particularmente útiles para estos fines dado que dispersan la luz de forma muy eficaz. Tales pigmentos pueden estar presentes en dispersiones de pigmentos conocidos de p. ej. el documento US 5.886.069 que describe partículas de TiO_2 con partículas inorgánicas discretas dispersadas en la superficie de las partículas de TiO_2 . Sin embargo, tales dispersiones no siempre son lo suficientemente estables y no permiten el almacenamiento durante un período mayor de tiempo sin sufrir la desestabilización o gelificación que da como resultado una eficacia de dispersión de luz considerablemente reducida. Tales dispersiones también pueden sufrir de agrupación óptica si las partículas de TiO_2 están en contacto entre sí demasiado cerca. Como resultado de ello, la capacidad de cubrimiento y el poder colorante se pueden reducir considerablemente. Se han añadido expansores a formulaciones de pintura para separar las partículas de TiO_2 para conservar la eficacia de la dispersión. Sin embargo, la distribución de expansores es difícil y la capacidad de cubrimiento se ve afectada. Sería deseable proporcionar una dispersión acuosa de pigmentos en ausencia de dispersantes tales como tensoactivos. Los tensoactivos pueden impartir problemas de espumación a la dispersión que a su vez pueden deteriorar la resistencia química y al agua.

El documento WO 2004/035474 A1 describe partículas coloidales de sílice silanizadas junto con un aglutinante orgánico. Sin embargo, los aglutinantes orgánicos pueden alterar la estabilidad de una dispersión de pigmentos. El proceso de dispersión de pigmentos en presencia de aglutinantes orgánicos también puede requerir una entrada de energía adicional dado que pueden ser necesarias mayores fuerzas de cizalla. Además, la presencia de aglutinantes orgánicos reduce la cantidad dispersable de pigmentos que a su vez reducen la eficacia de dispersión de luz resultante.

La presente invención se refiere a un método facilitado para proporcionar una dispersión acuosa de pigmentos que tiene estabilidad mejorada. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método para permitir un almacenamiento y vida útil más duraderos y que proporcione propiedades de pigmentos aceptables tales como eficacia de dispersión de luz cuando se mezcla en cualquier formulación que incluye pinturas.

30 **La invención**

La presente invención se refiere a un método para producir una dispersión sustancialmente acuosa de pigmentos sustancialmente libre de un aglutinante orgánico que comprende mezclar al menos un compuesto de silano soluble en agua o dispersable en agua y partículas coloidales de sílice para formar partículas coloidales de sílice silanizadas en una dispersión acuosa por medio del cual al menos un compuesto de silano se mezcla con partículas coloidales de sílice en una relación en peso de silano a sílice de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,5, mezclar dichas partículas coloidales de sílice silanizadas con un pigmento orgánico y/o inorgánico, en donde la relación en peso entre sílice y pigmento es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,8 para formar dicha dispersión sustancialmente acuosa de pigmentos.

El término "esencialmente o sustancialmente libre de un aglutinante orgánico" se refiere a un contenido de aglutinante orgánico en la dispersión acuosa de pigmentos menor que aproximadamente 15, por ejemplo menor que aproximadamente 10 o menor que aproximadamente 5, por ejemplo menor que aproximadamente 3 o menor que aproximadamente 1 o menor que aproximadamente 0,1% en peso. Por lo tanto, de acuerdo con una realización, la dispersión se produce de tal modo que la dispersión obtenida contiene cantidades de aglutinante orgánico por debajo de los límites establecidos.

De acuerdo con una realización, las partículas de silano y sílice coloidal se mezclan en una relación en peso de silano a sílice que varían de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5, por ejemplo aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,2, o de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,8, o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,8.

Los compuestos de silano pueden formar enlaces de siloxano covalentes estables (Si-O-Si) con los grupos silanol o pueden estar unidos a los grupos silanol, p. ej. mediante enlaces hidrógeno sobre la superficie de las partículas coloidales de sílice.

De acuerdo con una realización, la mezcla de partículas de silano y sílice coloidal se puede realizar de forma continua, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 95, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 75, tal como de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 °C. El silano se puede añadir lentamente a las partículas de sílice con agitación vigorosa a una velocidad controlada, que adecuadamente es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, o de

- aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moléculas de silano por nm^2 de la superficie específica de sílice coloidal (sobre las partículas coloidales de sílice) y hora. La adición de silano se puede continuar durante cualquier período de tiempo adecuado dependiendo de la velocidad de adición, la cantidad de silano que se va a añadir y el grado de silanización deseado. Sin embargo, la adición de silano se puede continuar hasta aproximadamente 5 horas, por ejemplo hasta aproximadamente 2 horas hasta que se añada una cantidad adecuada de silano. La cantidad de silano añadida a las partículas coloidales de sílice es adecuadamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6, por ejemplo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 de moléculas de silano por nm^2 de la superficie específica de las partículas coloidales de sílice.
- 5 La mezcla de silano y sílice se puede realizar a un pH de aproximadamente 1 a aproximadamente 13, por ejemplo de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 11, o de aproximadamente 9 a aproximadamente 10,5.
- Las partículas coloidales de sílice también llamadas soles de sílice en la presente memoria descriptiva, pueden derivarse de p. ej. sílice precipitada, microsíllice (humo de sílice), sílice pirógena (sílice ahumada) o geles de sílice con pureza suficiente y mezclas de los mismos.
- 15 Las partículas coloidales de sílice y soles de sílice se pueden modificar y pueden contener otros elementos tales como aminas, aluminio y/o boro que pueden estar presentes en las partículas y/o la fase continua. Las soluciones de sílice modificadas con boro se describen en, p. ej. en el documento US 2.630.410. Los soles de sílice modificados con aluminio tienen adecuadamente un contenido de Al_2O_3 de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 % en peso. El procedimiento de preparación de un sol de sílice modificada con aluminio se describe adicionalmente en p. ej. "The Chemistry of Silica", de Her, K. Ralph, páginas 407-409, John Wiley & Sons (1979) y en el documento US 5 368 833.
- 20 Las partículas coloidales de sílice usadas adecuadamente tienen un diámetro de partícula promedio que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 150, por ejemplo de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 o de aproximadamente 3 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 15, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 nm. De forma adecuada, las partículas coloidales de sílice tienen una superficie específica de aproximadamente 20 a aproximadamente 1500, por ejemplo de aproximadamente 50 a aproximadamente 900, o de aproximadamente 70 a aproximadamente 600, o de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 m^2/g .
- 25 Las partículas coloidales de sílice pueden tener una distribución de tamaño de partícula estrecha, esto es, una desviación estándar relativa baja del tamaño de partícula. la desviación estándar relativa de la distribución de tamaño de partícula es la relación de la desviación estándar de la distribución de tamaño de partícula al tamaño de partícula promedio en números. EL desvío estándar relativo de la distribución de tamaño de partícula puede ser menor que aproximadamente 60 % en números, por ejemplo menor que aproximadamente 30 % en números, o menor que aproximadamente 15 % en números.
- 30 Las partículas coloidales de sílice se dispersan adecuadamente en un disolvente acuoso, adecuadamente en presencia de cationes estabilizantes tales como K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , cationes orgánicos, aminas primarias, secundarias, terciarias, y cuaternarias, o mezclas de los mismos para formar un sol acuoso de sílice. Sin embargo, también se puede usar sílice coloidal dispersada en dispersiones parcialmente orgánicas que incluyen p. ej. alcoholes inferiores, acetona o mezclas de los mismos, en donde el volumen de la parte orgánica está adecuadamente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % en volumen del volumen total orgánico y acuoso. De acuerdo con una realización, las partículas coloidales de sílice están cargadas negativamente. De forma adecuada, el contenido de sílice en el sol es de aproximadamente 1 a aproximadamente 80, por ejemplo de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 80, p. ej. de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, por ejemplo de aproximadamente 25 a aproximadamente 70, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 % en peso. El pH del sol de sílice es adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 13, por ejemplo de aproximadamente 6 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 11. Sin embargo, para los soles de sílice modificados con aluminio, el pH es adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 11.
- 35 El sol de sílice puede tener un valor S de aproximadamente 20 a aproximadamente 100, por ejemplo de aproximadamente 30 a aproximadamente 90, o de aproximadamente 60 a aproximadamente 90.
- El valor S caracteriza el alcance de la agregación de partículas coloidales de sílice, esto es, el grado de formación de microgel o agregado. El valor S se midió y calculó de acuerdo con las fórmulas dadas en J. Phys. Chem. 60(1956), 955-957 por Iler, R.K. & Dalton, R.L.
- 40 El valor S depende del contenido de sílice, la viscosidad, y la densidad de las partículas coloidales de sílice. Un valor S alto indica un contenido de microgel bajo. El valor S representa la cantidad de SiO_2 en porcentaje en peso
- 45
- 50
- 55

presente en la fase dispersada de p. ej. sol de sílice. El grado de microgel se puede controlar durante el proceso de producción tal como se describe adicionalmente en p. ej. en el documento US 5368833.

De acuerdo con una realización, un silicato tal como silicato de metal alcalino, p. ej. silicato de sodio, silicato de potasio, o silicato de litio, se puede mezclar con partículas coloidales de sílice silanizadas para aumentar adicionalmente la estabilidad. De acuerdo con una realización, la relación molar de sílice a M_2O , en donde M es un metal alcalino es de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, por ejemplo de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 tal como de aproximadamente 6 a aproximadamente 11.

De acuerdo con una realización, los compuestos de silano adecuados para ser mezclados con partículas coloidales de sílice incluyen epoxi silano y compuestos de silano que contienen un grupo glicidoxi o glicidoxipropilo; tris-(trimetoxi)silano, octil trietoxisilano, metil trimetoxisilano, isocianato silano tal como tris-[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato; gamma-mercaptopropil trimetoxisilano, bis-(3- [trietoxisilil]propil)polisulfuro, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etil trimetoxisilano; silanos que contienen un grupo epoxi (epoxi silano), un grupo glicidoxi y/o glicidoxipropilo tal como gamma-glicidoxipropil trimetoxisilano, gamma-glicidoxipropil metildietoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxi silano, (3-glicidoxipropil) hexiltrimetoxi silano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltriethoxisilano; silanos que contienen un grupo vinilo tal como vinil trietoxisilano, vinil trimetoxisilano, vinil tris-(2-metoxietoxi)silano, vinil metildimetoxisilano, vinil triisopropoxisilano; gamma- metacriloxipropil trimetoxisilano, gamma-metacriloxipropil triisopropoxisilano, gamma-metacriloxipropil trietoxisilano, octiltrimetoxi silano, etiltrimetoxi silano, propiltriethoxi silano, feniltrimetoxi silano, 3-mercaptopropiltriethoxi silano, ciclohexiltrimetoxi silano, ciclohexiltriethoxi silano, dimetildimetiloxi silano, 3- cloropropiltriethoxi silano, 3-metacriloxipropiltrimetoxi silano, i-butiltriethoxi silano, trimetiletoxi silano, fenildimetiletoxi silano, hexametildisiloxano, cloruro de trimetilsililo, viniltriethoxi silano, hexametildisilazano, y mezclas de los mismos. El documento US 4.927.749 describe otros silanos adecuados que pueden usarse en la presente invención.

De acuerdo con una realización, al menos aproximadamente 1 % en número de grupos de superficie de silanol sobre las partículas coloidales de sílice son capaces de unirse o enlazarse a grupos silano de los compuestos de silano, por ejemplo al menos aproximadamente 5 %, o al menos aproximadamente 10 %, o al menos aproximadamente 30 %, o al menos aproximadamente 50 % se unen o enlazan a un grupo silano.

De acuerdo con una realización, el compuesto de silano se diluye antes de mezclarlo con las partículas coloidales de sílice, por ejemplo con agua para formar una premezcla de silano y agua, adecuadamente en una relación en peso de silano a agua de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 8:1, o de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, tal como de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5. La disolución de silano-agua resultante es sustancialmente transparente y estable y fácil de mezclar con las partículas coloidales de sílice. A adición continua de silano a las partículas coloidales de sílice, la mezcla puede continuar durante aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 30 minutos, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 minutos tras haberse detenido la adición de silano.

De acuerdo con una realización, el pigmento es inorgánico. De acuerdo con una realización, el pigmento inorgánico se selecciona de carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de hierro (II,III), p. ej. Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, óxido-hidróxido de hierro (III), p. ej. $\alpha-FeOOH$, óxido de cromo (III), compuestos de cobalto tal como aluminato de cobalto, óxido de zinc, sulfuro de zinc, sulfato de plomo básico, carbonato de plomo básico, óxido de antimonio, litopona, óxido de titanio, p. ej. TiO_2 en forma de rutilo o anatasa, o mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización, el pigmento puede también ser una arcilla como caolín o un material de relleno que tenga propiedades pigmentarias tales como sílice ahumada, microsíllice, sílice precipitada o geles de sílice.

De acuerdo con una realización, el pigmento tiene un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 5000, p. ej. aproximadamente 100 a aproximadamente 1000, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 nm.

De acuerdo con una realización, el pigmento se mezcla con partículas coloidales de sílice silanizadas en una relación en peso de sílice a pigmento que varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,7, por ejemplo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6 o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,4, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,3, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2, o de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,05.

De acuerdo con una realización, se emplea un mezclador, p. ej. una turbina de disolución a 1400 rpm, para mezclar un pigmento con las partículas coloidales de sílice silanizadas. El tiempo de mezclado puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 40, por ejemplo de aproximadamente 5 a 30, o por ejemplo de aproximadamente 10 a 20 minutos. La temperatura mezclada puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 80, por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 °C. De acuerdo con una realización, la velocidad radial varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, por ejemplo de aproximadamente 5 a aproximadamente 35, p. ej. de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 m/s.

Los pigmentos de TiO₂ que son unos de los pigmentos enumerados pueden ser de una variedad de rutilo o anatasa convencional, producidos por un proceso ya sea con cloruro o sulfato. De acuerdo con una realización, se usan partículas de TiO₂ de rutilo generadas a partir del proceso con cloruro con un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 nm. De acuerdo con una realización, las partículas de TiO₂ usadas para preparar el pigmento de TiO₂ pueden ser TiO₂ base, denominadas en la presente memoria como partículas de TiO₂ que se retiran directamente a partir de la oxidación de TiO₄ y antes de aplicar cualquier etapa de acabado y/o antes de cualquier tratamiento de superficie. En el proceso de sulfato, TiO₂ base se refiere a partículas de TiO₂ antes de aplicar cualquier tratamiento de superficie. De manera alternativa, las partículas de TiO₂ usadas para preparar los pigmentos de esta invención pueden ser partículas de TiO₂ de acabado, denominadas en la presente memoria como partículas de TiO₂ sometidas a etapas convencionales de acabado y/o tratadas superficialmente con óxidos hídricos tales como alúmina, sílice, circonia o similares, o combinaciones de estos materiales. Los óxidos hidrosos pueden ser hasta aproximadamente 16, por ejemplo hasta aproximadamente 10 % en peso del peso del producto total de pigmento TiO₂.

La invención también se refiere a una dispersión acuosa de pigmentos sustancialmente libre de un aglutinante orgánico que comprende partículas coloidales de sílice silanizadas en una relación en peso de silano a sílice de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,5; y un pigmento orgánico y/o inorgánico, en donde la relación en peso de sílice a pigmento es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,8.

De acuerdo con una realización, hasta aproximadamente 20, por ejemplo hasta aproximadamente 10 o hasta aproximadamente 5 % en volumen de un disolvente orgánico soluble en agua o dispersable en agua p. ej. un alcohol inferior, puede estar contenido en la dispersión acuosa de pigmentos preparada. Tal dispersión puede haberse formado a partir de una dispersión acuosa que comprende una determinada parte de un disolvente orgánico, p. ej. un sol de sílice, compuesto de silano o pigmento dispersado al menos parcialmente en un disolvente o medio orgánico.

De acuerdo con una realización, el pigmento es inorgánico. De acuerdo con una realización, el pigmento se mezcla en una cantidad tal para dar como resultado un contenido de pigmento de aproximadamente 25 a aproximadamente 85, p. ej. de aproximadamente 50 a aproximadamente 80, o de aproximadamente 60 a aproximadamente 75 % en peso en la dispersión de pigmentos obtenida. De acuerdo con una realización, la relación en peso de sílice a pigmento en la dispersión de pigmentos obtenida varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,7, por ejemplo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6 o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,4, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,3, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2, o de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,05.

El contenido total de sílice en la dispersión de pigmentos preparada comprende sílice presente en partículas de sílice silanizadas modificado y partículas de sílice modificadas que también pueden estar presentes en la dispersión preparada. La cantidad total de compuestos de silano se basa en compuestos de silano disueltos o dispersados libremente y todos los compuestos de silano están unidos o enlazados a través de grupos de silano o derivados de silano. Por lo tanto, la relación en peso de silano a sílice en la dispersión de pigmentos preparada que incluye grupos tanto libres como unidos o enlazados puede estar dentro de la relación en peso de los componentes de silano y sílice mezclados, es decir, por ejemplo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,2, o de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,8, o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,8.

De acuerdo con una realización, la dispersión acuosa de pigmentos comprende compuestos de silano y/o partículas coloidales de sílice libremente dispersos y partículas coloidales de sílice silanizadas preparadas a partir de partículas coloidales de sílice y compuestos de silano tal como se describe en la presente memoria.

De acuerdo con una realización, la dispersión acuosa de pigmentos comprende cualquiera de los pigmentos inorgánicos tal como se describe en la presente memoria. Otras propiedades de los componentes comprendidos en la dispersión acuosa de pigmentos pueden ser tal como se describen en la sección de métodos.

La estabilidad de la dispersión de pigmentos facilita el manejo y aplicación de esta en cualquier uso debido a que permite el almacenamiento y no es necesario que se prepare en el sitio inmediatamente antes del uso. La dispersión ya preparada puede así fácilmente usarse directamente. La dispersión es también beneficiosa en el sentido de que no implica cantidades peligrosas de componentes tóxicos.

La dispersión puede contener además partículas coloidales de sílice silanizadas también, al menos hasta cierto punto, partículas coloidales de sílice no silanizadas dependiendo del tamaño de las partículas de sílice, relación en peso de silano a sílice, tipo de compuesto de silano mezclado, condiciones de reacción etc. De forma adecuada, al menos aproximadamente 40 % en peso de las partículas coloidales de sílice están silanizadas, tal como al menos aproximadamente 65, o al menos aproximadamente 90 o al menos aproximadamente 95, por ejemplo al menos aproximadamente 99 % en peso. La dispersión puede comprender además silano en forma de grupos de silano o derivados de silano unidos o enlazados a la superficie de las partículas de sílice también al menos hasta cierto punto compuestos de silano no enlazados dispersos libremente dispersadas. De forma adecuada, al menos aproximadamente 40, por ejemplo al menos aproximadamente 60, o al menos aproximadamente 75, tal como al

menos aproximadamente 90, o al menos aproximadamente 95 % en peso de los compuestos de silano está enlazado o unido a la superficie de las partículas de sílice.

De acuerdo con una realización, la dispersión de pigmentos preparada puede tener un contenido de sílice de aproximadamente 1 a aproximadamente 80, p. ej. de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 tal como de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, por ejemplo de aproximadamente 25 a aproximadamente 70, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 % en peso.

La dispersión de pigmentos resultante es adecuada para el uso en aplicaciones de revestimiento que incluyen revestimientos arquitectónicos, pinturas de interior y exterior, tintes, revestimientos industriales tales como revestimientos de bobinas, revestimientos de papel así como también revestimientos protectores o en otras aplicaciones que incluyen la fabricación de papel, materiales laminados y compuestos tales como papel, plásticos, cauchos, cemento y sistemas cementosos, tintas y cerámicas, p. ej. azulejos de cerámica. La dispersión de pigmentos puede también usarse en sustratos pintados o no absorbentes, tales como papel para empapelar paredes de fibra de vidrio, para reducir o evitar la formación de burbujas en p. ej. yeso o masilla.

Habiéndose descrito de este modo la invención, será evidente que la misma puede variar de diversos modos. Los siguientes ejemplos ilustrarán además cómo puede llevarse a cabo la invención descrita sin limitar el alcance de esta.

Todas las partes y porcentajes se refieren a parte y porcentaje en peso, a menos que se especifique de otro modo.

Ejemplos

Los soles de sílice usadas tenían un contenido de sílice de 13,4 % en peso excepto las muestras 11 y 12 para las cuales el contenido de sílice era 4,46 % en peso antes de uso como dispersantes de pigmento, a menos que se especifique de otro modo. Las partículas coloidales de sílice de los soles se modificaron con gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano. La modificación de silano se llevó a cabo a 60 °C tal como se describe en la solicitud de patente WO 2004/035474 A1. Las diferentes dispersiones de sílice coloidal usadas en esta evaluación se caracterizan en la tabla 1 a continuación que también incluye un poliacrilato usado en la técnica anterior como referencia.

Tabla 1

Nº	Sol de sílice (tamaño de partículas y grado de modificación de silano)
1	5 nm, silano/ SiO ₂ : 0,4
2 (ref)	5 nm, silano/ SiO ₂ : 0,2
3 (ref)	4 nm, silano/ SiO ₂ : 0,2
4	4 nm, silano/ SiO ₂ : 0,4
5 (ref)	5 nm, sin silano
6 (ref)	7 nm, sin silano, aluminato modificado
7	7 nm, silano/ SiO ₂ : 0,2
8 (ref)	12 nm, sin silano
9 (ref)	12 nm, silano/ SiO ₂ : 0,15
10 (ref)	Poliacrilato (Dispex 40 N), 0,4 % en peso
11	5 nm, silano/ SiO ₂ : 0,4
12 (ref)	5 nm, silano/ SiO ₂ : 0,4
13	5 nm, silano/ SiO ₂ : 0,4

Preparación de pastas de pigmento

Se añadieron 300 g de dióxido de titanio (pigmento de titania altamente molido, Tiona 595, proporcionado por Univar) con agitación moderada durante aproximadamente 20 segundos a 100 g de sol de sílice diluido de acuerdo con la tabla 1 para proporcionar 75 % en peso de pasta de pigmento a menos que se especifique de otro modo

(véase la tabla 2). Los pigmentos se dispersaron durante 10 minutos a 1400 rpm con una turbina de disolución de 40 mm de diámetro para proporcionar pigmentos bien dispersados. Los números de pasta corresponden con los números de sol de sílice usado como dispersante en la tabla 1.

Tabla 2

Pasta de pigmento N°	Notas
1	Estable, viscosidad constante (después de 9 días)
2 (ref)	Inicialmente ligeramente más viscoso que N° 1. Después de 1 día: Altamente viscoso, tixotrópico
3 (ref)	Inicialmente más viscoso que N° 2. No fluido después de aproximadamente 1 h. Después de 1 día: Sólido
4	Inicialmente ligeramente más viscoso que N° 1. Después de 1 día: Viscoso, tixotrópico
5 (ref)	Geles inicialmente (después de 8 minutos de dispersión)
6 (ref)	Geles inicialmente (después de 1 minuto de dispersión)
7	La pasta se solidifica tras la adición de aproximadamente 260-270 g de TiO ₂
8 (ref)	Geles inicialmente (después de la adición de TiO ₂ , antes de la dispersión)
9 (ref)	Geles inicialmente. La pasta se solidifica después de la adición de aproximadamente 220 g de TiO ₂
10 (ref)	Comportamiento tixotrópico tras 1 día, aun fluido tras 9 días, aunque fases separadas; agua en la parte superior.
11	Inicialmente baja viscosidad, inferior que N° 1, pero se vuelve tixotrópico después de 3 h
12 (ref)	350 g de TiO ₂ en la pasta. Geles después de 15 minutos. La pasta flocula tras la adición del aglutinante.
13	Dispersión durante 20 minutos a 2000 rpm. Estable, viscosidad constante (después de 6 días).

5

Series de revestimiento

Las pastas se incorporaron en emulsiones de resina para formar composiciones de revestimiento para evaluaciones ópticas. La emulsión de resina usada fue Setalux® 6774, suministrada por Nuplex Resins. Las composiciones de revestimiento preparadas comprendieron 5, 10, 20, 30, 40 y 50 % en peso de pigmento de óxido de titanio respectivamente en las composiciones de revestimiento secas. Las películas se moldearon usando un aplicador de películas con aberturas de 100 micrones. Cada composición de revestimiento contenía 50 g de emulsión de resina (igual a 22 g de resina seca).

10

Evaluación de películas

Las mediciones ópticas se llevaron a cabo para longitudes de onda en el intervalo visible (de 300-700 nm). La reflectancia de los revestimientos pigmentados se midió con un espectrómetro Beckman Acta 5240 equipado con una esfera de integración usando sulfato de bario como referencia de reflectancia. Se evaluaron composiciones de revestimiento basadas en pastas de pigmento 1-4, 10, 11 y 13. Las pastas de pigmento 5, 6, 8, 9 y 12 tal como se establece en la tabla 2 se gelifican inmediatamente o después de un breve período de tiempo mientras que la pasta 7 se solidifica tras la adición de 260-270 g de TiO₂. En este contexto, cabe destacar que ninguna de las pastas 5, 6 u 8 implican partículas coloidales de sílice silanizadas y que las relaciones en peso de silano a sílice de 7 y 9 solo son 0,2 y 0,15 respectivamente. La pasta N° 12, por el contrario, contiene una cantidad excesiva de pigmento, es decir 350 g de TiO₂ en la pasta.

15

20

Estabilidad de la pasta de pigmento

Un alto grado de modificación de silano de la sílice coloidal mejoraba la estabilidad de la pasta en comparación con un bajo grado de modificación; compara ej. N° 1 (alto), N° 2 (bajo), N° 3 (bajo) y N° 4 (alto) en la tabla 2. La pasta “de referencia” N° 10 que usó Dispex N40, un polilacrilato, como dispersante mostró tendencias de sedimentación y separación de la pasta se separara.

Composiciones de revestimiento

Las composiciones de revestimiento se controlaron después de 7,5 meses. Todas las muestras se separaron. El pigmento TiO₂ se sedimentó en el fondo de las muestras. Sin embargo, las series de revestimientos N° 1, 4 y 13 fueron fácilmente redispersadas mientras que las series de revestimientos N° 3, 10 (referencia), y 11 tuvieron “torta” mucho más sólida en el fondo de la muestra.

Eficacia de dispersión de luz del pigmento

La discusión en esta sección se centra en la dispersión de luz como reflectancia visible integrada (λ : 300-700 nm de intervalo de longitud de onda) en vista de la dispersión de sílice coloidal frente a con un dispersante de poliácrlato convencional, Dispex N40. Fue posible obtener un gran incremento de la eficacia del pigmento al usar dispersiones de sílice coloidal en vez de Dispex N40 como dispersante de pigmento a la dosificación recomendada por el proveedor de 0,40 % en peso; comparar serie N° 1 (que comprende sol de sílice n° 1) y 10 (que comprende Dispex N40, n° 10 tal como se establece en la tabla 1) a continuación en la tabla 3. Este efecto más pronunciado se obtuvo a altas cargas de pigmento; p. ej. un contenido de titania de 30 % en peso disperso por sílice coloidal proporciona la misma reflectancia en la película de revestimiento que aproximadamente 40 % en peso de titania dispersa por Dispex N40.

Tabla 3

Vis Refl Serie N°(%)	1	10
% en peso de TiO ₂		
5	38,55	31,18
10	47,64	41,99
20	59,20	53,42
30	61,13	58,27
40	69,52	61,34
50	67,44	63,66

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de 5 nm, correspondiente a una superficie específica de 500 m²/g, pareció ser algo más eficaz que el tamaño de partícula de 4 nm con un área de superficie específica correspondiente de 750 m²/g en vista de la reflectancia (comparar serie de revestimiento 1 y 4 en la tabla 4).

Tabla 4

Serie N°	1	4
% en peso de TiO ₂	Vis Refl (%)	Vis Refl (%)
5	38,55	34,78
10	47,64	35,06
20	59,20	57,97
30	61,13	61,94
40	69,52	64,44
50	67,44	42,90

Grado de modificación de silano de las dispersiones de sílice coloidal

5 Un alto grado de modificación de silano de la sílice coloidal fue también beneficioso en el espectro visible (longitud de onda 300-700 nm), especialmente para la partícula de 5 nm. La razón de este fenómeno fue probablemente según la humectación potenciada y la estabilidad mejorada del pigmento frente a la floculación y separación de los pigmentos de óxido de titanio (en comparación con series de revestimientos 1-4 en la tabla 5 en donde los soles de sílice 1-4 se mezclaron para preparar las dispersiones en las series 1-4 respectivamente) a pesar de que las diferencias no son tan pronunciadas para la última serie de revestimientos.

Tabla 5

Serie N°	1 Vis Refl (%)	2 Vis Refl (%)	3 Vis Refl (%)	4 Vis Refl (%)
% en peso de TiO ₂				
5	38,55	24,79	17,69	34,78
10	47,64	42,10	34,84	35,06
20	59,20	54,52	52,72	57,97
30	61,13	62,48	62,56	61,94
40	69,52	62,75	64,87	64,44
50	67,44	63,74	63,17	42,90

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir una dispersión acuosa de pigmentos sustancialmente sustancialmente libre de un aglutinante orgánico que comprende mezclar al menos un compuesto de silano soluble en agua o dispersable en agua y partículas coloidales de sílice para formar partículas coloidales de sílice silanizadas en una dispersión acuosa por medio de la cual dicho al menos un compuesto de silano se mezcla con partículas coloidales de sílice en una relación en peso de silano a sílice de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,5, mezclar tales partículas coloidales de sílice silanizadas con un pigmento orgánico y/o inorgánico, en donde la relación en peso de sílice a pigmento es de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,8 para formar dicha dispersión sustancialmente acuosa de pigmentos.
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el pigmento tiene un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 5000 nm.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el contenido de pigmento en la dispersión es de aproximadamente 25 a aproximadamente 85 % en peso.
4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el pigmento es TiO_2 .
- 15 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la relación en peso de sílice a pigmento varía de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,4.
6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la relación en peso de silano a sílice varía de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5.
- 20 7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la dispersión acuosa contiene hasta aproximadamente 20 % en volumen de un disolvente orgánico soluble en agua o dispersable en agua.
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la adición de un aglutinante orgánico es tal que la dispersión obtenida contiene menos de aproximadamente 1 % en peso del mismo.
- 25 9. Dispersión acuosa de pigmentos sustancialmente libre de un aglutinante orgánico que comprende partículas coloidales de sílice silanizadas, en donde la relación en peso de silano a sílice en la dispersión de pigmento es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,5; y un pigmento orgánico y/o inorgánico, en donde la relación en peso de sílice a pigmento es de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,8.
10. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el pigmento tiene un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 5000 nm.
- 30 11. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en donde la relación en peso de silano a sílice varía de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5.
12. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde la relación en peso de sílice a pigmento varía de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,4.
13. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde el contenido de sílice en la dispersión es de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 % en peso.
- 35 14. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde el contenido de pigmento en la dispersión es de aproximadamente 25 a aproximadamente 85 % en peso.
15. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en donde el pigmento es inorgánico.
16. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 15, en donde el pigmento es TiO_2 .
- 40 17. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en donde la dispersión tiene un contenido de aglutinante orgánico de menos de aproximadamente 1 % en peso.
18. Uso de una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en donde la dispersión se usa en aplicaciones de revestimiento.
19. Uso de una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en donde la dispersión se usa para reducir la formación de burbujas.