

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 482**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/56**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2009 E 09763908 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2350210**

54 Título: **Granulado de pigmento, procedimiento para su preparación y uso**

30 Prioridad:

**27.11.2008 DE 102008044116**

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

**10.04.2015**

73 Titular/es:

**ORION ENGINEERED CARBONS GMBH (100.0%)  
Hahnstrasse 49  
60528 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**GÖTZ, CHRISTIAN;  
TAUBER, GERD;  
MCINTOSH, RALPH;  
KALBITZ, WERNER;  
STENGER, FRANK;  
MERTSCH, RÜDIGER y  
MÜHLBACH, MANDY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 533 482 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

Granulado de pigmento, procedimiento para su preparación y uso

La invención se refiere a un granulado de pigmento, a un procedimiento para su preparación y a su uso.

5 Se usan pigmentos en polvo para la coloración de termoplásticos y duroplásticos. Es ventajoso de los pigmentos en polvo que no dependan de un material soporte. Esta ventaja sin embargo se consigue frecuentemente en detrimento de la dispersabilidad.

Para la mejora de la dispersabilidad se dotan los pigmentos con resina (documento DE 2540355) o con polímeros (documento US 3133893).

10 Se conocen procedimientos de secado especiales del documento EP 0036520, en donde pigmentos de partícula fina y un líquido, cuya temperatura crítica se encuentra por debajo de la temperatura de degradación del pigmento, se calientan a presión a temperaturas por encima de la temperatura crítica del líquido, y luego se descomprime, manteniéndose la temperatura siempre por encima de la línea Tau del líquido.

15 Además se conocen preparaciones de pigmento del documento EP 0282855, que contienen un pigmento orgánico y/o hollín y un tensioactivo del grupo de bencenosulfonatos de alquilo o ésteres de ácido sulfosuccínico especiales, y que se secan dado el caso tras trituración por vía húmeda mediante secado por pulverización o por congelación en medio acuoso.

Del documento EP 1103173 se conocen preparaciones de pigmento para la coloración de partículas, que contienen un pigmento y un polieterpoliol.

20 Del documento EP 857764 se conocen granulados de pigmento inorgánicos que contienen pigmentos inorgánicos y coadyuvantes solubles en agua, hidrófilos o hidrófobos/hidrófilos en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, referido a pigmento, y presentan un tamaño de partícula promedio de 50 a 1500  $\mu\text{m}$ .

Se conocen además del documento EP 1090081 dispersiones acuosas que contienen un pigmento y un agente dispersante de fórmula  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n] [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m]\text{CH}[(\text{CH}_2)_p\text{O}(\text{AO})_q\text{H}]$ .

25 Adicionalmente se conocen preparaciones de pigmento de los documentos US 6063182 y DE 19731572 y tinta para chorro de tinta del documento US 5837044.

Del documento WO 2003055959 se conocen preparaciones sólidas particuladas, que contienen un sólido particulado y de 0,05 a 9 % en peso de un compuesto, seleccionado del grupo de poliglicoles o dioles con al menos un grupo terminal distinto de hidrógeno o sulfonatos de alquilo.

30 Además se conocen del documento US 2005090609 granulados de pigmento con un tamaño de partícula medio de 50 a 5000  $\mu\text{m}$  y una superficie BET de  $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$ , que contiene entre otros de 10 a 40 % en peso de al menos un aditivo tensioactivo no iónico a base de poliéteres.

Las preparaciones de pigmento conocidas presentan la desventaja de que es malo el comportamiento de dispersión sin adición de aditivos en agua o sistemas de pintura a base de agua.

35 Del documento DE 102007026551 se conoce una preparación de pigmento en donde esta contiene al menos un pigmento y al menos un compuesto de fórmula general  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_p\text{O}]_m-\text{H}$ , con  $n=8-18$ ,  $p=1-4$  y  $m=15-25$ .

40 Es objetivo de la presente invención preparar un granulado de pigmento que presente un buen comportamiento de dispersión en agua o sistemas de pintura a base de agua al mismo tiempo que buena colorística de la pintura y en la película de pintura reticulada no tenga flotación alguna (migración hasta la superficie de la película de pintura) de uno de los componentes del granulado de pigmento.

45 Es objeto de la presente invención un granulado de pigmento que se caracteriza porque este contiene del 40 al 65 % en peso, con especial preferencia del 45 al 60 % en peso, con muy especial preferencia del 45 al 56 % en peso, referido al granulado de pigmento, de pigmento y al menos el 10 % en peso, preferiblemente al menos el 12 % en peso, con especial preferencia al menos el 15 % en peso, con muy especial preferencia al menos el 20 % en peso, referido al granulado de pigmento, de un compuesto de fórmula general I



50 con  $n=8-18$ , preferiblemente  $n=10-18$ , con especial preferencia  $n=12-17$ , con muy especial preferencia  $n=14-16$ ,  $p=1-4$ , preferiblemente  $p=2$ , y  $m=35-100$ , preferiblemente  $m=35-90$ , con especial preferencia  $m=40-80$ , con muy especial preferencia  $m=45-70$ , siendo la relación en peso del compuesto de fórmula general I a pigmento mayor que o igual a la superficie STSA del pigmento en  $\text{m}^2/\text{g}$  multiplicada por 0,0021  $\text{g}/\text{m}^2$  y siendo el tamaño de partícula

## ES 2 533 482 T3

medio ponderado a la masa del granulado de pigmento <20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente <15  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia <12  $\mu\text{m}$ , con muy especial preferencia <9  $\mu\text{m}$ .

5 Mediante la constatación de un límite inferior para la relación en peso del compuesto de fórmula general I a pigmento se puede asegurar una dotación mínima de la superficie de pigmento (superficie STSA) con compuesto de fórmula general I.

La superficie STSA del pigmento pueden ser menor o igual a 385  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente menor o igual a 380  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La superficie STSA se determina para los pigmentos excepto los hollines de pigmento según norma ASTM D 6556 (2004). Para hollines de pigmento se seca la muestra a 105 °C a diferencia de la norma ASTM D 6556 (2004).

10 El tamaño de partícula medio ponderado a la masa del granulado de pigmento se determina en consonancia a la norma ISO 13320-1 mediante espectroscopía de difracción láser. La determinación se realiza en un espectrómetro de difracción láser HELOS de la compañía Sympatec. La dispersión del granulado de pigmento se realiza a una presión de aire de dispersión de 1 bar. La evaluación de la distribución del tamaño de partícula se realiza según la teoría de Fraunhofer.

Como pigmentos se pueden usar hollines, aerogeles de carbono o pigmentos cromáticos.

15 Como pigmentos cromáticos se pueden usar, por ejemplo, pigmentos amarillos, naranjas, rojos, magentas, violetas, azules, cian, verdes o pardos. Como pigmentos cromáticos se pueden usar pigmentos azules inorgánicos, por ejemplo, azul hierro, azul ultramarino, azul cobalto o pigmentos azul de fase mixta, o pigmentos azules orgánicos, por ejemplo, azul de ftalocianina o azul de indantreno.

20 Como hollines se pueden usar hollines de horno, hollines de gas, hollines de llama, hollines de acetileno, hollines que contienen Si, conocidos del documento WO 98/45361 o DE 19613796, hollines de inversión, conocidos del documento DE 19521565, y hollines que contienen metal, conocidos del documento WO 98/42778. Como hollines se pueden usar preferiblemente hollines de pigmento con un diámetro de partícula primaria medio de 8 a 80 nm, preferiblemente de 10 a 35 nm, y un índice de OAN de 40 a 200 ml/100 g, preferiblemente de 60 a 150 ml/100 g.

25 El hollín puede presentar un diámetro de partícula primaria medio de 8 a 30 nm, preferiblemente de 10 a 25 nm. Los negros de carbono presentar un valor de pH de 2 a 5, preferiblemente de 3,5 a 4,5.

El hollín de horno puede presentar un diámetro de partícula primaria medio de 8 a 80 nm, preferiblemente de 10 a 50 nm, y un índice de OAN de 40 a 200 ml /100 g, preferiblemente de 50 a 180 ml/100 g.

30 La determinación del índice de absorción de aceite (OAN) de pigmentos de hollín se realiza conforme a la norma ASTM D 2414. A diferencia de la norma ASTM D 2414 (2000) se seca el pigmento de hollín a 105 °C hasta peso constante y se da el índice de ácido en ml / 100 g de pigmento de hollín.

35 La determinación del valor del pH de un hollín para pigmento se realiza en conformidad con la norma DIN ISO 787/9 (1995). A diferencia de la norma DIN ISO 787/9 (1995) se usa agua desionizada (no hervida antes del uso), se procesa con una concentración de pigmento de hollín al 10 %, la suspensión de pigmento de hollín se agita durante 1 minuto, para la reticulación se añaden propiamente siempre 5 gotas de etanol y se lee el valor del pH tras visualización constante.

El tamaño de partícula primario medio se determina según la norma DIN 53206. Se trata de una determinación directa del tamaño de partícula primaria medio en función de medidas de TEM calibradas mediante equipo de índice de tamaño de partículas TGZ3.

40 Los aerogeles de carbono usados como pigmento pueden presentar un valor BET de 20 a 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 100-1200  $\text{m}^2/\text{g}$ , con especial preferencia de 400-900  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La determinación de la superficie BET se realiza según la norma DIN ISO 9277 (1995) en un equipo de medida de sorción NOVA e2000 de la compañía QUANTACHROME .

Los aerogeles de carbono usados como pigmento pueden presentar un volumen de mesoporo de 0,005 - 5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente de 0,05 - 3  $\text{cm}^3/\text{g}$ , con especial preferencia de 0,2 - 2  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

45 Los aerogeles de carbono usados como pigmento pueden presentar un diámetro de mesoporos medio de 1,8 - 50 nm, preferiblemente de 5 - 45 nm, con especial preferencia de 10 - 35 nm.

La determinación del volumen de mesoporos y de la distribución de radios de poro se realiza según la norma DIN 66134 (1998) según el procedimiento BJH a partir de datos de desorción de isothermas recogidas en intervalo de presión relativo  $p/p_0$  de 0,99 a 0,34.

50 Además los aerogeles de carbono usados como pigmento pueden presentar un volumen de microporos de 0,01- 1,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente de 0,05 - 0,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , con especial preferencia de 0,1 - 0,35  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

La determinación del volumen de microporos se realiza según las normas DIN66135-1, 66135-2, 66135-3 (2001) según el procedimiento del t-plot. La evaluación del t-plot se realiza a este respecto según la ecuación de de Boer.

5 Los aerogeles de carbono usados como pigmento pueden presentar un tamaño de partícula medio inferior a 1 µm, preferiblemente entre 0,05 y 1 µm, con especial preferencia entre 0,1 y 1 µm, con muy especial preferencia entre 0,5 y 0,95 µm.

El pigmento puede ser una mezcla de pigmentos.

El compuesto de fórmula general I pueden ser preferiblemente  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_m-\text{H}$ , con  $n=10, 12, 14, 16$  ó  $18$  y  $m=35-100$ .

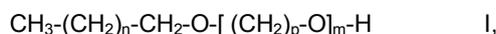
10 Por ejemplo compuestos de fórmula general I pueden ser  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{60}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{60}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{60}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{60}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{60}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$  o  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$ .

15 El granulado de pigmento puede contener un biocida, agente de regulación del pH, agente de retención de la humedad, adhesivo, coadyuvante de fluencia o antiespumante.

El granulado de pigmento puede contener un ácido silícico precipitado y/o pirogénico.

20 El granulado de pigmento de acuerdo con la invención puede contener un agente dispersante. El agente dispersante puede ser un humectante no iónico, uno catiónico, uno aniónico o uno anfótero. El granulado de pigmento de acuerdo con la invención puede estar a parte del compuesto de fórmula I libre de agente dispersante.

25 El granulado de pigmento estar constituido por el 40-65 % en peso, preferiblemente el 43-63 % en peso, con especial preferencia el 45-60 % en peso, con muy especial preferencia el 45-56 % en peso, referido al granulado de pigmento, de pigmento, al menos el 10 % en peso, preferiblemente al menos el 12 % en peso, con especial preferencia al menos el 15 % en peso, con muy especial preferencia al menos el 20 % en peso, referido al granulado de pigmento, de un compuesto de fórmula general I



30 con  $n=8-18$ , preferiblemente  $n=10-18$ , con especial preferencia  $n=12-17$ , con muy especial preferencia  $n=14-16$ ,  $p=1-4$ , preferiblemente  $p=2$ , y  $m=35-100$ , preferiblemente  $m=35-90$ , con especial preferencia  $m=40-80$ , con muy especial preferencia  $m=45-70$ , dado el caso un agente de regulación del pH, dado el caso un agente de retención de la humedad, dado el caso un agente adhesivo, dado el caso un antiespumante, dado el caso un coadyuvante de fluencia y dado el caso un biocida, presentando una relación en peso del compuesto de fórmula general I a pigmento mayor que o igual a la superficie STSA del pigmento en  $\text{m}^2/\text{g}$  multiplicada por  $0,0021 \text{ g/m}^2$  y un tamaño de partícula medio ponderado a la masa del granulado de pigmento  $< 20 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $< 15 \mu\text{m}$ , con especial preferencia  $< 12 \mu\text{m}$ , con muy especial preferencia  $< 9 \mu\text{m}$ .

35 El granulado de pigmento puede presentar una humedad residual de 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, medido según norma DIN ISO 787-2.

El granulado de pigmento puede contener de 0 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, de agente de regulación del pH.

40 El granulado de pigmento puede contener de 0 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, de agente de retención de humedad.

El granulado de pigmento puede contener de 0 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, de agente adhesivo.

El granulado de pigmento puede contener de 0 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, de antiespumante.

45 El granulado de pigmento puede contener de 0 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, de coadyuvante de fluencia.

El granulado de pigmento puede contener de 0 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, de biocida.

50 En una forma de realización de la invención el granulado de pigmento puede estar constituido por 40-65 % en peso, preferiblemente 43-63 % en peso, con especial preferencia 45-60 % en peso, con muy especial preferencia 45-56 % en peso, referido al granulado de pigmento, de pigmento, seleccionado del grupo de hollín de gas, hollín de horno, pigmento amarillo 74, pigmento azul 15:3 y pigmento rojo 122, al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 12

## ES 2 533 482 T3

% en peso, con especial preferencia al menos 15 % en peso, con muy especial preferencia al menos 20 % en peso, referido al granulado de pigmento, de un compuesto de fórmula general I



5 con  $n=8-18$ , preferiblemente  $n=10-18$ , con especial preferencia  $n=12-17$ , con muy especial preferencia  $n=14-16$ ,  $p=1-4$ , preferiblemente  $p=2$ , y  $m=35-100$ , preferiblemente  $m=35-90$ , con especial preferencia  $m=40-80$ , con muy especial preferencia  $m=45-70$ , dado el caso un agente de regulación de pH, dado el caso un agente de retención de humedad, dado el caso un adhesivo, dado el caso un antiespumante, dado el caso un coadyuvante de fluencia y dado el caso un biocida, presentando una relación en peso del compuesto de fórmula general I a pigmento mayor que o igual a la superficie STSA del pigmento en  $\text{m}^2/\text{g}$  multiplicada por  $0,0021 \text{ g}/\text{m}^2$  y un tamaño de partícula medio ponderado a la masa del granulado de pigmento  $<20 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $<15 \mu\text{m}$ , con especial preferencia  $<12 \mu\text{m}$ , con muy especial preferencia  $<9 \mu\text{m}$ .

15 Un objetivo adicional de la invención es un procedimiento para la preparación del granulado de pigmento de acuerdo con la invención que se caracteriza porque se dispersa el 40-65 % en peso, preferiblemente el 43-63 % en peso, con especial preferencia el 45-60 % en peso, con muy especial preferencia el 45-56 % en peso, referido al granulado de pigmento, de pigmento y al menos el 10 % en peso, preferiblemente al menos el 12 % en peso, con especial preferencia al menos el 15 % en peso, con muy especial preferencia al menos el 20 % en peso, referido al granulado de pigmento, de un compuesto de fórmula general I, con una relación en peso del compuesto de fórmula general I a pigmento mayor que o igual a la superficie STSA del pigmento en  $\text{m}^2/\text{g}$  multiplicada por  $0,0021 \text{ g}/\text{m}^2$ , en un disolvente y a continuación se seca la dispersión obtenida.

20 Como disolventes se pueden usar agua, glicol, glicerina, alcoholes, cetonas o mezclas de los compuestos citados previamente.

La dispersión puede realizarse mediante molinos de bolas, molinos planetarios, ultrasonidos, elementos de agitación o de mezcla, disolvedores, mezcladores de agitación, por ejemplo, Scandex, equipo de dispersión de rotor-estator, por ejemplo Ultra-Turrax, u homogenizadores de alta presión.

25 El secado de la dispersión puede realizarse mediante secado por congelación, infrarrojos, microondas o secado por pulverización.

El secado por pulverización puede realizarse en un secador por pulverización con atomización con boquilla en corriente paralela, semi-contracorriente (atomización de Fontaine) o conducción de gas en contracorriente.

30 La atomización en el secador por pulverización puede realizarse a este respecto mediante boquillas de mono-sustancia o multi-sustancia. Las aberturas de boquilla pueden ser de 0,01 a 3 mm, preferiblemente de 0,05 a 2 mm, con especial preferencia de 0,1 a 1,5 mm. Como medio de atomización se pueden usar sustancias en forma de gas, por ejemplo, aire, nitrógeno,  $\text{CO}_2$  y argón. Como boquillas se pueden usar boquillas de cono lleno, de cono hueco, de chorro plano o de chorro liso.

35 El rociado de la dispersión obtenida en el secador por pulverización puede estar soportada por campo exteriores. Los campos exteriores pueden ser campos eléctricos o acústicos, por ejemplo ultrasonidos.

El rociado de la dispersión obtenida en el secador por pulverización puede realizarse mediante atomizadores de rotación, atomizadores de presión, atomizadores de vibración o boquillas venturí.

El tamaño de gota producido mediante el rociado en el secador de pulverización pueden ser de 50 nm a 3 mm, preferiblemente de 100 nm a 1 mm, con especial preferencia de 200 nm a 0,5 mm.

40 El secado por pulverización pueden llevarse a cabo a una temperatura de entrada de 80 – 500 °C, preferiblemente de 80 – 250 °C. La temperatura de salida pueden ser de 10 a 150 °C, preferiblemente de 15 a 90 °C.

El secado por pulverización puede llevarse a cabo a un nivel de presión tras la boquilla de 0,03 a 1,2 bar.

El secado por pulverización puede llevarse a cabo a un nivel de presión en la boquilla de 0,8 a 8 bar.

45 El secado de la dispersión pueden llevarse a cabo preferiblemente mediante secado por pulverización a una temperatura de entrada de 80 -500 °C, preferiblemente de 80 – 250 °C, un nivel de presión en la boquilla de 0,8 a 8 bar y una abertura de boquilla de 0,01 a 3 mm, preferiblemente de 0,05 a 2 mm, con especial preferencia de 0,1 bis 1,5 mm.

50 Los granulados de pigmento de acuerdo con la invención se pueden usar para la coloración y/o equipamiento antiestático en sistemas de color y pintura a base de agua, colores de dispersión, colores de presión, sistemas de tinte y sistemas de recubrimiento.

Un objeto adicional de la invención es una pintura que contiene al menos un granulado de pigmento de acuerdo con la invención.

Los granulados de pigmento de acuerdo con la invención presentan de forma ventajosa una dispersabilidad muy buena ("Stir in") en agua o sistemas de pintura a base de agua al mismo tiempo que muy buena colorística de la pintura y no muestran en la película de pintura reticulada flotación alguna (migración a la superficie de la película de pintura) de uno de los componentes del granulado de pigmento.

5 Ejemplos

Ejemplos 1-8:

Preparación del granulado de pigmento para los ejemplos 1-8

Las composiciones de las dispersiones de pigmento acuosas se representan en la tabla 1.

10

Tabla 1

Sustancia contenida [% en peso]	Dispersiones de pigmento							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ejemplo	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo				
Hollin de color S 160	14							
Hollin de color FW 171		19,3	12	13	11,7	12	13	13
Alcanol S 20	8							
Alcanol S 60				9,1	9,7	10	10,8	11,7
Lutensol AO 30		12,8	10,4					
AMP 90	0,1			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2-Di-metil-amino-etanol		0,1	0,1					
Antiespumante TEGO XP 7001		0,1	0,25					
Actida MBS	0,3	0,3	0,3					
Isopropanol					2,4			
Agua	77,6	67,3	76,95	77,7	76	77,8	76	75,1
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

(continuación)

<p>Alcohol S 20 es un compuesto de fórmula general I con <math>p = 2</math>, <math>m = 20</math> y <math>n = 16</math> de la compañía Tego (grupo de sustancias: etoxilatos de alcohol graso).</p> <p>Alcohol S 60 es un compuesto de fórmula general I con <math>p = 2</math>, <math>m = 60</math> y <math>n = 16</math> de la compañía Tego (grupo de sustancias: etoxilatos de alcohol graso).</p> <p>Lutensol AO 30 es un compuesto de fórmula general I con <math>p = 2</math>, <math>m = 30</math> y <math>n = 11-13</math> de la compañía BASF AG (grupo de sustancias: etoxilato de oxo-alcohol).</p> <p>El hollín de color S 160 es un hollín de gas con un STSA medio de <math>123 \text{ m}^2/\text{g}</math> de la compañía Evonik Degussa GmbH.</p> <p>El hollín de color FW 171 es un hollín de horno con un STSA medio de <math>380 \text{ m}^2/\text{g}</math> de la compañía Evonik Degussa GmbH.</p> <p>AMP 90 es un 2-amino-2-metil-propanol de la compañía Angus Chemie.</p> <p>2-Di-metil-amino-etanol es una amina de la compañía Merck KGaA.</p> <p>Antiespumante TEGO XP 7001 es un antiespumante de la compañía Evonik Tego.</p> <p>Actida MBS es un biocida de la compañía Thor Chemie.</p> <p>1. Preparación de las soluciones de humectante para los ejemplos 1 a 8. El compuesto de fórmula general I se funde en primer lugar y se calienta el agua que se va a añadir hasta aproximadamente <math>45^\circ \text{C}</math>. A continuación se mezclan los dos componentes como en indica en la relación de cantidades de la tabla 1 mediante un disolventor durante 60 minutos. A continuación se añade a la solución de humectante el regulador de pH citado en la tabla 1, dado el caso antiespumante, isopropanol y biocida.</p> <p>2. Procesamiento / predispersión de pigmentos en las soluciones de humectante preparadas. Para la preparación de las distintas dispersiones de pigmento 1 a 8 se procesa el pigmento correspondiente en la solución de humectante preparada con agitación lenta.</p> <p>3. Dispersión. Las dispersiones de pigmento 1 a 8 preparadas en el punto 2 se dispersan con un molino de bolas con ranura anular (RSKM) de la compañía FrymaKoruma el tipo CoBall-Mill MS12 mediante cuerpos de molienda de óxido de circonio (<math>0,75 - 1,0 \text{ mm}</math>, estabilizadas con itrio). El grado de llenado de las partículas de molienda es de <math>60\%</math>, la velocidad periférica es de <math>12 \text{ m/s}</math>. Se dan respectivamente 9 pasadas. Las dispersiones de pigmento 1 a 8 dan lugar a dispersiones homogéneas de líquido fino tras el proceso de dispersión.</p> <p>4. Secado por pulverización. Las dispersiones de pigmento 1 a 8 se secan por pulverización a continuación (secador por pulverización Büchi 190 Mini, apertura de boquilla <math>0,5 \text{ mm}</math>, nivel de presión en la boquilla 2 bar). La dispersión se transporta mediante bomba de manguera a la boquilla de pulverización y se seca a una temperatura de entrada de <math>200^\circ \text{C}</math> y una temperatura de salida de <math>80^\circ \text{C}</math>. La separación se realiza mediante un ciclón. De ahí resultan las composiciones calculadas en la tabla 2 de los granulados de pigmento. En el cálculo se parte de que los coadyuvantes AMP 90, 2-di-metil-amino-etanol, antiespumante XP 7001, actida MBS e isopropanol ya no se consideran en base a la menor proporción y bajo punto de ebullición tras el secado por pulverización. Además se mide la humedad residual del granulado de pigmento y se resta del <math>100\%</math>, en tanto el resto se atribuye al pigmento y al compuesto de fórmula general I.</p>
--

Tabla 2

Sustancia contenida [% en peso]	Ejemplos comparativos				Granulados de pigmento de acuerdo con la invención			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hollín de color S 160	62,6							
Hollín de color FW 171		58,7	53,0	58,0	51,7	52,0	53,0	51,1
Alcanol S 20	35,9							
Alcanol S 60				40,6	43,2	43,4	44,2	46,1
Lutensol AO 30		39,2	45,1					
Humedad residual	1,5	2,1	1,9	1,4	5,1	4,6	2,8	2,8
Total	100	100	100	100	100	100	100	100
Tamaño de partícula medio ponderado a la masa $d_{50, 3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	7,61	8,01	7,88	6,75	7,54	6,18	8,12	9,34
Relación en peso de compuesto de fórmula I / pigmento	0,57	0,67	0,85	0,70	0,84	0,84	0,83	0,90

#### Ensayos de pintura

Como pinturas de referencia A-C para las pinturas de acuerdo con la invención se consideran pinturas que se preparan a base de los hollines de color S160 y FW 171 correspondientes mediante dispersión convencional.

#### 5 a. Preparación de pinturas de referencia A-C

La composición del material molido de las pinturas de referencia para los hollines de color S160 y FW 171 se realiza según las siguientes indicaciones:

1. Agua destilada	48,4 g
2. Tego Dispers 760W, al 35 %	20,8 g
10 3. Tego Foamex 830	0,3 g
4. AMP 90	0,1 g
5. Hollín de color	10,4 g
Total	80,0 g
Concentración de hollín	13 %

15 Tego Dispers 760W, al 35 % es un coadyuvante de humectación y de dispersión de la compañía Tego.

Tego Foamex 830 es un antiespumante de la compañía Tego.

Las posiciones 1 a 4 se pesan en un vaso de dispersión Skandex (180 ml, diámetro de 5,3 cm, altura de 12,5 cm) y se homogeniza con una espátula. El hollín para pigmento presecado a 105 °C se pesa y se agita con una espátula hasta que se humecte la cantidad total.

20 La predispersión del material molido se realiza durante 5 minutos con un disolvidor de laboratorio (Pendraulik, LR 34) a 4000 revoluciones/minuto con un plato de dispersión de 40 cm de diámetro.

Tras la predispersión se realiza un control de valor de pH. El valor del pH se ajusta mediante adición de AMP 90 a un valor entre 8,5 y 9,0.

Luego se añaden al material molido 540 g de perlas de cromanita-acero, diámetro de 3 mm.

25 La molienda del hollín de color se realiza mediante agitador de laboratorio (Skandex-Disperser BA-S 20). El tiempo de dispersión es de 60 minutos. La refrigeración del agitador de laboratorio se ajusta a este respecto en 2 etapas.

Tras el proceso de dispersión se tamiza el material molido en un tamiz de acero VA y se reúne en un vaso de plástico de 350 ml. A continuación se lleva a cabo de nuevo un control del valor del pH y se ajusta el valor del pH dado el caso mediante adición de AMP 90 hasta un valor entre 8,2 y 8,7.

- 5 Como aglutinante para dilución de pintura se usa una dispersión de poliuretano de la compañía Alberdingk & Boley, Alberdingk U710 (al 30 %).

La dilución de pintura del material molido así producido se realiza según las siguientes indicaciones:

Diluciones de pinturas de las pinturas de referencia A y B para los ejemplos 1 a 3:

	1. Material molido	5,6 g
	2. Alberdingk U710, al 30 %	24,4 g
10	Total	30 g
	Concentración de hollín, total	2,4 %

Diluciones de pintura de la pintura de referencia C para los ejemplos 4 a 8:

	1. Material molido	5,6 g
	2. Alberdingk U710, al 30 %	42,9 g
15	Total	48,5 g
	Concentración de hollín, total	1,5 %

- 20 Las cantidades de material molido y aglutinante se pesan en la secuencia dada en un vaso de mezcla de 180 ml y a continuación se homogeniza fuertemente con la espátula durante 10 minutos. Después de una hora se realiza la determinación de valor de grindómetro (finura de molienda) con un bloque grindómetro de la compañía Erichsen según norma DIN EN ISO 1524.

b. Preparación de pinturas a base de los granulados de pigmento 1 a 8 (tabla 2)

En un vaso de dispersión Skandex (180 ml, diámetro de 5,3 cm, altura de 12,5 cm) se dispone agua VE y se agita respectivamente un granulado 1 a 8 con ayuda de una espátula. A continuación se realiza una dispersión mediante disolvedor durante 10 minutos a 3000 revoluciones/min con un plato de disolvedor con un diámetro de 4 mm.

- 25 La relación de agua VE a granulado se selecciona de modo que resulte una concentración del 15 % en peso de pigmento. Las pastas se dejan reposar durante la noche.

La dispersión de pintura de las pastas concentradas así obtenidas se realiza con el aglutinante de dispersión de pintura Alberdingk U710 (al 30 %) de la compañía Alberdingk & Boley.

- 30 La concentración de hollín de las dispersiones de pintura para las pinturas de los ejemplos 1 a 3 es del 2,4 %, la concentración de hollín de las dispersiones de pintura para las pinturas de los ejemplos 4 a 8 es del 1,5 %.

Las cantidades de pastas y aglutinante se pesan en un vaso de mezcla de 180 ml y a continuación se homogeniza fuertemente con la espátula durante 10 minutos. Después de una hora se realiza la determinación del valor de grindómetro (finura de molienda) con un bloque grindómetro de la compañía Erichsen según norma DIN EN ISO 1524.

- 35 c. Aplicación de pinturas de referencia A-C según a y de las pinturas según b y medida de colorística

- 40 Las pinturas acabadas se aplican sobre placas de vidrio (130 x 90 x 1 mm) con una haltera de pintura con una altura de ranura de 200 µm, húmeda, con tracción y presión uniformes. De aquí se toman 2 ml de la pintura acabada mediante pipeta de plástico para el pintado y se aplican en una tira de 5 cm de longitud y aproximadamente 1 cm de espesor sobre la placa de vidrio. Se debe prestar atención a que se no encuentre en la tira de pintura ninguna burbuja de aire. La haltera de pintura se dispone sobre la tira de pintura y se pasa uniformemente por la placa. Se genera una tira que es aproximadamente de 10 cm de largo y de 6 cm de ancho.

Después de la retirada se airea la película de pintura húmeda que se encuentra sobre la placa de vidrio durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se seca de forma forzada la placa de vidrio recubierta durante 30 minutos a 80 °C.

- 45 Las medidas de colorística se llevan a cabo con el equipo de medida Pausch Q-Color 35 y el software WinQC+. Todas las medidas se realizan desde atrás por el vidrio recubierto.

Cálculos de datos colorísticos:

Valor de negro  $M_y$  dependiente de la tonalidad de color y valor de negro dependiente de la intensidad de color  $M_c$ :

A partir del valor de color normal  $Y$  de la medida (tipo de luz D65/10) se calcula en primer lugar el valor de negro  $M_y$  dependiente del tono de color (ecuación 1):

$$(1) \quad M_y = 100 \cdot \log\left(\frac{100}{Y}\right)$$

5

A continuación se calcula el valor de negro dependiente del tono de color (ecuación 2):

$$(2) \quad M_c = 100 \cdot \left( \log\left(\frac{X_n}{X}\right) - \log\left(\frac{Z_n}{Z}\right) + \log\left(\frac{Y_n}{Y}\right) \right)$$

$X_n / Z_n / Y_n$  (norma DIN 6174 ) = valores de color normales del origen de coordenadas, referido al tipo de luz y al observador (norma DIN 5033 / parte 7, tipo de luz D65 / 10°)

$$10 \quad X_n = 94,81 \quad Z_n = 107,34 \quad Y_n = 100,0$$

$X / Y / Z$  = valores de color normal, que se calculan a partir de las medidas de probetas.

Contribución del tono de color absoluto  $dM$ :

A partir de los índices de oscuridad  $M_c$  y  $M_y$  se calcula la contribución del tono de color absoluto  $dM$  (ecuación 3):

$$(3) \quad dM = M_c - M_y$$

15 En la tabla 3 se confrontan los resultados correspondientes de los ensayos de pintura para las pinturas de referencia para los ensayos de pintura de los granulados de pigmento 1 a 8. Cuanto mayor es el valor de la intensidad de color  $M_y$ , tanto más intensa en color ("oscura") es la película de pintura correspondiente. Cuando mayor es el valor del subtono  $dM$  tanto más estable es la distribución de pigmento en la película de pintura y tanto más azul es la película de pintura oscura. Para una evaluación positiva los valores de la intensidad de color  $M_y$  y el subtono  $dM$  de las películas de pintura a base de los granulados de pigmento correspondientes deben encontrarse al menos en el nivel de los valores de intensidad de color  $M_y$  y de subtonos  $dM$  de las películas de pintura de referencia correspondientes. Adicionalmente la finura de molienda debería presentar un valor menor de 10  $\mu m$  y una superficie de buena óptica sin puntos y partículas de pigmento aglomeradas y el compuesto de fórmula I no puede migrar después de un tiempo de almacenamiento de 48 h a la superficie de la película de pintura (flotación).

25

Tabla 3

Pintura	Granulado de pigmento / Hollín para pigmento	$M_y$ por el vidrio	$dM$ por el vidrio	Finura de molienda [ $\mu m$ ]	Calidad de superficie, flotación
Pintura de referencia A	Hollín de color S160	267	8	< 10	En orden
Pintura de referencia 1	Ejemplo 1	254	-1	moteada	Mate, moteada, compuesto de fórmula I flota
Pintura de referencia B	Hollín de color FW 171	319	10	< 10	En orden
Pintura de referencia 2	Ejemplo 2	304	10	> 50	Superficie rugosa, aglomerados de PB visibles
Pintura de referencia 3	Ejemplo 3	312	11	< 10	Compuesto de fórmula I flota

ES 2 533 482 T3

Pintura de referencia C	Hollín de color FW 171	303	10	< 10	En orden
Pintura de referencia 4	Ejemplo 4	290	8	14 puntos hasta 20	Superficie moteada, sin flotado de compuesto de fórmula I
Pintura 5 de acuerdo con la invención	Ejemplo 5	315	13	< 10	En orden
Pintura 6 de acuerdo con la invención	Ejemplo 6	313	12	< 10	En orden
Pintura 7 de acuerdo con la invención	Ejemplo 7	304	12	< 10	En orden
Pintura 8 de acuerdo con la invención	Ejemplo 8	321	13	< 10	En orden

La pintura de referencia 1 no alcanza la colorística de la pintura de referencia A. La intensidad de color  $M_V$  y el subtono azul  $dM$  no se alcanzan. La superficie no se encuentra en orden y el compuesto de fórmula I flota con  $m=20$ .

La pintura de referencia 2 no alcanza la colorística de la pintura de referencia B. No se alcanza la intensidad de color  $M_V$ . La superficie es rugosa con aglomerados de pigmento visibles. La relación de compuesto de fórmula I a hollín para pigmento es demasiado baja. El compuesto I flota con  $m = 30$ .

La pintura de referencia 3 alcanza casi la colorística de la pintura de referencia B. La finura de molienda está en orden. La relación del compuesto de fórmula I a hollín para pigmento está en orden. Sin embargo el compuesto de fórmula I flota con  $m = 30$  como anteriormente.

La pintura de referencia 4 que contiene el compuesto de fórmula I con  $m=60$  ya no flota. Sin embargo la relación de compuesto de fórmula I a hollín para pigmento FW 171 es demasiado pequeña. La superficie de la película de pintura es moteada, la finura de molienda no está en orden y no se alcanzan los datos colorísticos de la pintura de referencia C.

Las pinturas 5 a 8 de acuerdo con la invención superan los datos colorimétricos de la pintura de referencia C. Las partículas molidas son  $< 10 \mu m$  y las superficies de las películas de pintura no presentan puntos y están en orden. El compuesto de fórmula I no flota.

## REIVINDICACIONES

1. Granulado de pigmento caracterizado porque contiene del 40 al 65 % en peso, referido al granulado de pigmento, de pigmento y al menos el 10 % en peso, referido al granulado de pigmento, de un compuesto de fórmula general I



- 5 con  $n=8-18$ ,  $p=1-4$  y  $m=35-100$ , siendo la relación en peso del compuesto de fórmula general I a pigmento mayor que o igual a la superficie STSA del pigmento en  $\text{m}^2/\text{g}$  multiplicada por  $0,0021 \text{ g/m}^2$  y siendo el tamaño de partícula medio ponderado a la masa del granulado de pigmento  $< 20 \mu\text{m}$ , determinándose la superficie STSA según norma ASTM D 6556 (2004) y para hollines para pigmento se seca la muestra a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  a diferencia de la norma ASTM D 6556 (2004).
- 10 2. Granulado de pigmento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pigmento es un pigmento cromático, un aerogel de carbono o un hollín.
3. Granulado de pigmento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto de fórmula general I es  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{35}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{60}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{60}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{50}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{50}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{50}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$  o  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_{90}-\text{H}$ .
- 15 4. Granulado de pigmento según la reivindicación 1, caracterizado porque la humedad residual es del 0 al 20 % en peso.
- 20 5. Procedimiento para la preparación de granulado de pigmento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se dispersa el 40-65 % en peso, referido al granulado de pigmento, de pigmento y al menos el 10 % en peso, referido al granulado de pigmento, de un compuesto de fórmula general I con una relación en peso del compuesto de fórmula general I a pigmento mayor que o igual a la superficie STSA del pigmento en  $\text{m}^2/\text{g}$  multiplicado por  $0,0021 \text{ g/m}^2$  en un disolvente y a continuación se seca la dispersión obtenida.
- 25 6. Uso de granulados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 4 para la coloración y/o para el tratamiento antiestático en sistemas de color y pintura con base de agua, colores en dispersión, colores de impresión, sistemas de tintas y sistemas de recubrimiento.
7. Pintura, caracterizada porque contiene al menos un granulado de pigmento según las reivindicaciones 1 a 4.