



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 901**

51 Int. Cl.:
C09C 3/04 (2006.01)
B01J 2/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99944699 .0**
96 Fecha de presentación : **08.09.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1047736**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2000**

54 Título: **Pigmentos granulares.**

30 Prioridad: **08.09.1998 GB 9819591**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Rockwood Pigments NA, Inc.**
7101 Muirkirk Rd.
Beltsville, Maryland 20705-1333, US

72 Inventor/es: **Emery, Peter, Robin;**
McAulay, Hugh, Joseph y
Duncker, Peter

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Pigmentos granulares.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la preparación de gránulos de pigmento, por ejemplo pigmentos de óxido de hierro y óxido de cromo.

10 **Antecedentes**

Los óxidos metálicos, tales como óxidos de hierro u óxidos de cromo, se utilizan en la pigmentación, entre otros, de productos de cemento y hormigón (por ejemplo, placas y bloques de pavimentación), pinturas, plásticos, tóners y tintas, quelantes, catalizadores, y también en una variedad de aplicaciones magnéticas, médicas y farmacéuticas. Tradicionalmente, estos pigmentos de óxidos metálicos se han utilizado en forma de polvos.

Los pigmentos de óxido metálico en polvo, tales como pigmentos de óxido de hierro y óxido de cromo, son pulverulentos, lo que da lugar a riesgos para la salud y dificulta su almacenamiento y manejo. Además, los polvos no son de flujo libre y, por lo tanto, no se pueden transportar fácilmente a través de conductos, que son obturados fácilmente por el polvo; además, las pobres propiedades de flujo de los polvos hacen que sea difícil medirlos utilizando tornillos sin fin a efectos de garantizar la correcta proporción entre el pigmento y el material de base (por ejemplo, hormigón).

Se conocen problemas similares en otras industrias, por ejemplo en la industria de la alimentación de animales, y dichos problemas se han solucionado sustancialmente por granulación del producto. Resulta evidente que estas soluciones se pueden aplicar al campo de los pigmentos para solucionar los problemas anteriores. Por ejemplo, en el documento FR-A-2 450 273 se ha propuesto granular pigmento de negro de carbón utilizado en la pigmentación de papel, cemento y hormigón; debe entenderse que el negro de carbón da lugar a un problema de generación de polvo incluso mayor que los óxidos de hierro, ya que el tamaño de gránulo de los polvos de negro de carbón es mucho menor que el de los polvos de óxido de hierro, pero además el negro de carbón presenta un problema adicional de flotación sobre el material de base que dificulta su incorporación a dicho material de base. Según el documento FR-A-2 450 273, ambos problemas de generación de polvo y pobre incorporación se solucionan mezclando el negro de carbón, por lo menos, con 30% de agua, y opcionalmente también con un agente humectante o dispersante en una cantidad comprendida entre 0,5 y 12%, y preferentemente entre 5 y 10% (en base a la cantidad de negro de carbón), y sometiendo la mezcla resultante a fuerzas de compresión en una máquina de perlización a efectos de formar perlas o gránulos. En función del tipo y el funcionamiento de dicha máquina de perlización, las fuerzas de compresión pueden ser sustanciales.

A diferencia del documento FR-A-2 450 273, el documento EP-B-0 268 645 requiere que no se apliquen fuerzas de compresión a los pigmentos durante la formación de gránulos de pigmento para su utilización en la coloración de hormigón y cemento. Esto se puede alcanzar mediante una técnica de aglomeración, por ejemplo mediante granuladoras de cilindro o tambor rotativo que sencillamente ponen en contacto las partículas individuales de pigmento entre sí en presencia de agua y un aglutinador (por ejemplo, sulfonato de lignina), con lo que las partículas se adhieren entre sí, es decir se conglutinan, a efectos de formar los gránulos requeridos. Alternativamente, los gránulos de pigmento se pueden formar secando por pulverización una mezcla del pigmento, agua y un aglutinante, y comercialmente es este método de secado por pulverización el que se utiliza. Sin embargo, ambos métodos requieren la presencia de una cantidad considerable de aglutinantes a efectos de asegurar que las partículas de pigmento se adhieren entre sí. Si se preparan mediante máquinas de pelletización de cilindro o tambor, puede resultar necesario secar los gránulos hasta un contenido en agua comercialmente aceptable inferior a 4,2% en agua.

En la patente US n° 4 277 288, se ha propuesto preparar gránulos de pigmento formando un lecho fluidizado de polvos de pigmento y añadiendo a dicho lecho un líquido orgánico o cera como aglutinante a efectos de favorecer la granulación. También se añade un tensoactivo.

La patente US n° 5 484 481 da a conocer un procedimiento para la granulación de pigmentos para su utilización en el coloreado de cemento y hormigón, que incluye compactar los polvos del pigmento en presencia de un aglutinante a efectos de formar copos, romper los copos y pelletizar los copos triturados utilizando técnicas conocidas, por ejemplo, utilizando cilindros o tambores rotativos, el cual incluye la aplicación de agua y un aglutinante a los copos triturados.

Sin embargo, la granulación de pigmentos debe satisfacer otro criterio que no se requiere en otras industrias en la que la pelletización es habitual, por ejemplo la industria de la alimentación de animales, esto es el requisito de que todos los gránulos de pigmento deben ser capaces de dispersarse fácilmente en el material de base a efectos de colorearlo uniformemente, ya que si no se dispersaran fácilmente, se producirían manchas o cavidades de color que mermarían el aspecto del producto final. Así, los gránulos se deben poder dispersar en el material de base a la vez que deben ser suficientemente coherentes y robustos para no romperse nuevamente en polvos durante el almacenamiento o manejo.

ES 2 318 901 T3

Las preparaciones de recubrimientos (ya sean líquidos o secos) requieren que los pigmentos contengan la menor cantidad de aditivos innecesarios posible y, en consecuencia, sería deseable poder producir pigmentos con cantidades sustancialmente reducidas de aglutinantes y, si es posible, incluso eliminar dichos aditivos.

5 En general, se ha considerado comercialmente indispensable utilizar uno o más aglutinantes (distintos de agua u otro material que se elimina o se puede eliminar tras la formación de gránulos) en la preparación de gránulos de pigmento a efectos de conferir resistencia a los gránulos para que eviten romperse en polvos durante el manejo y almacenamiento, y para facilitar la dispersión de dichos gránulos en su aplicación final.

10 Un objetivo de la presente invención consiste en preparar gránulos de pigmento que se dispersen fácilmente en el medio de base y a la vez sean robustos y tengan baja propensión a la formación de polvos, es decir a romperse en polvos. Otro objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento de preparación de gránulos de pigmento robustos y fácilmente dispersables sin utilizar cantidades sustanciales de aglutinante.

15 **Exposición de la invención**

Según la presente invención, se da a conocer un procedimiento para la preparación de gránulos de pigmento de flujo libre y baja generación de polvo seco según se define en la reivindicación 1.

20 La acción de forzar la mezcla tipo masa de pigmento y agua a través de una matriz durante el procedimiento de extrusión ejerce una compactación sustancial sobre las partículas individuales de pigmento, aumentando de este modo la resistencia de los gránulos.

Se pueden añadir tensoactivos y/o aglutinantes a la masa de extrusión, aunque cualquier aglutinante utilizado es
25 preferentemente del tipo que presenta también algunas propiedades tensoactivas. Los aglutinantes y/o agentes activos de superficie adecuados comprenden, por lo menos, un material seleccionado de entre el grupo constituido por estearatos, acetatos, alquilfenoles, materiales celulósicos, ligninas, acrílicos, epoxis, uretanos, sulfatos, fosfatos, condensados de formaldehído, silicatos, silanos, siloxanos, titanatos, o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferentes de dichos materiales incluyen, por lo menos, un material seleccionado de entre el grupo constituido por sulfonato de lignina,
30 poliacrilatos, una sal de condensado de sulfonato de naftaleno formaldehído que contiene policarboxilato, una sal de cola de colofonia, una sal de colofonia dismutada, diol acetilénico sobre óxido no metálico, alquilbencensulfonato de sodio, condensados de nonilfenol-óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno basados en glicerol, y sulfosuccinatos de dioctilo. Son ejemplos de aglutinantes/dispersantes adecuados Borresperse NA, Ultrazine NA, Pexol 2000, Dresinate 214, Dispex N40, Narlex LD31, Suparex DP CC002. Los tensoactivos (por ejemplo,
35 agentes antifloculantes o humectantes), tales como los alquilbencensulfonatos de sodio, proporcionan cierta acción accidental de aglutinamiento, además de mejorar las propiedades de dispersión en la aplicación final.

El contenido en agua de la mezcla de masa resulta crítico para:

- 40 - formar un gránulo estable,
- impedir que los gránulos extruidos se fundan entre sí,
- 45 - producir gránulos discretos más que una sola cinta,

pero el contenido en agua óptimo puede ser determinado fácilmente para cualquier composición de pigmento mediante un simple método de ensayo y error.

La mezcla húmeda se suministra a un dispositivo de compresión en el que dicha mezcla se hace pasar a través de
50 los orificios de una matriz, que es preferentemente una placa perforada o un tamiz. Esto se puede conseguir mediante la acción de un tornillo que presiona la mezcla a través de la matriz o mediante la acción de una hoja móvil o un rodillo (o un dispositivo de empuje similar) que se hace pasar por encima de la matriz y de este modo comprime la mezcla a través de la misma.

55 Típicamente, los orificios de la extrusora tendrán un diámetro comprendido entre 0,3 mm y 4 mm, pero pueden ser menores o mayores.

Los gránulos extruidos se secan (por ejemplo en un secador de platos, de bandas, de lecho fluidizado, etc.) y a continuación se pueden tamizar a efectos de eliminar gránulos finos y/o demasiado grandes, que posteriormente
60 podrían sobresalir por ser demasiado largos o por el hecho de que gránulos individuales se hayan fundido entre sí. Tanto los gránulos finos como los demasiado grandes se pueden reciclar, aunque los últimos se pueden reducir de tamaño mecánicamente y tamizar nuevamente.

La forma de los gránulos se puede mejorar adicionalmente redondeándolos antes o después del secado, lo que les
65 confiere una mayor resistencia al impacto (y, en consecuencia, una tendencia reducida a formar polvos) y una mayor capacidad de flujo.

ES 2 318 901 T3

Los gránulos se pueden obtener en rendimientos muy elevados (por ejemplo, en un exceso de 95%), y el procedimiento se puede hacer funcionar fácilmente de forma continua y, si resulta adecuado, automatizada.

5 Los gránulos secos tamizados están relativamente libres de polvo y partículas finas, lo que no ocurre con gránulos aglomerados y secados por pulverización. Los gránulos extruidos tienen una baja tendencia a la formación de polvo, son robustos y exhiben unas buenas y controlables propiedades de fluidez y manejo.

10 Los gránulos extruidos según la presente invención presentan una mayor resistencia al impacto que los gránulos aglomerados cuando se les confiere una capacidad similar de redispersarse en la aplicación final, por ejemplo en hormigón. Visto de otro modo, los gránulos extruidos con unas propiedades de redispersión similares a los gránulos aglomerados presentan una mayor resistencia al impacto. Así, en general, las propiedades de redispersión y resistencia al impacto de los gránulos extruidos son superiores a las de los gránulos secados por pulverización.

15 La cantidad de aglutinante/tensoactivo utilizada puede ser muy baja y, de hecho, es posible prescindir completamente de dichos aditivos, lo que resulta extremadamente ventajoso para los pigmentos utilizados en las industrias de recubrimientos húmedos o secos (por ejemplo, pintura), en las que dichos aditivos son muy desventajosos. Esto constituye una clara ventaja sobre los gránulos secados por pulverización y aglomerados, en los que se requieren niveles elevados de aglutinantes y/o tensoactivos.

20 Las fuerzas de cizalladura ejercidas y el aporte de energía mecánica para la formación de los gránulos (y, en consecuencia, la compactación ejercida sobre el pigmento durante dicha formación de los gránulos) se puede ajustar:

- cambiando el tamaño de orificio de extrusión (cuanto mayor es el diámetro, menor es la cizalladura)
- 25 - cambiando la velocidad de extrusión, por ejemplo la velocidad de la hoja/rodillo de barrido o del tornillo de avance (cuanto menor es la velocidad, menor es la cizalladura).

30 La compactación ejercida sobre el pigmento durante la formación de los gránulos proporcionada por la fuerza de cizalladura y el aporte de energía mecánica durante la extrusión determinará la redispersión de los gránulos y las propiedades de resistencia y, en consecuencia, ajustando adecuadamente estos parámetros durante la preparación de los gránulos extruidos, se pueden ajustar las propiedades de los gránulos para que se adecuen a la aplicación final deseada. Por ejemplo, en aplicaciones en las que la redistribución no es un problema, se pueden utilizar fuerzas de cizalladura elevadas durante la preparación, lo que comporta que los gránulos tengan elevadas resistencias al impacto

35 y una baja propensión a formar polvos durante su almacenamiento y manejo. Sin embargo, en los casos en los que se requieren propiedades de fácil redistribución, se deben utilizar bajas fuerzas de cizalladura, aunque esto también hará que los gránulos sean menos resistentes.

40 Descripción detallada de la invención

A continuación, la presente invención se ilustra mediante una serie de ejemplos no limitativos. En dichos ejemplos, los porcentajes indicados son porcentajes en peso en base al peso de pigmento utilizado.

45 En los presentes ejemplos, los gránulos se sometieron a diversos ensayos, todos ellos llevados a cabo del mismo modo:

50 *Ensayo de rendimiento*

Los gránulos se tamizaron y el porcentaje de gránulos producido con un diámetro comprendido dentro del intervalo 0,5-2,4 mm se midió junto con el porcentaje de gránulos demasiado grandes, con un diámetro mayor de 2,4 mm.

55 *Ensayo de velocidad de flujo*

Se midió el tiempo invertido por 100 g de gránulos para fluir a través de un embudo con un diámetro de abertura de 15 mm desde un inicio estático.

60 *Resistencia al goteo*

Una muestra de gránulos se tamizó a efectos de eliminar partículas finas (que son, excepto cuando se especifique lo contrario, < 0,5 mm), y a continuación se dejaron caer dichos gránulos desde una altura de 750 mm sobre una placa de acero inclinada con un ángulo de 45 grados. A continuación, la muestra dejada caer se tamiza nuevamente y las partículas finas (< 0,5 mm) generadas por la caída se expresan como porcentaje del peso total de la muestra. En consecuencia, cuanto menor es la cifra de generación de partículas finas, mayor es la resistencia de impacto gránulo/gránulo.

ES 2 318 901 T3

Cambios de color (Delta E)

Se midió el cambio de color mostrado por un ladrillo de hormigón preparado utilizando el pigmento granular en comparación con un ladrillo estándar preparado utilizando el pigmento original en polvo. La Delta E objetivo debe ser menor de 2.

Densidad de carga

La densidad de carga de los gránulos se mide tomando un volumen conocido de gránulos en una botella y pesando dicha botella. El peso de la botella se sustrae y, a continuación, se puede calcular la densidad de carga expresada en g/cm³.

Ensayo de dispersión

Una muestra pesada de material se agita a una velocidad fija en agua durante un período fijo, por ejemplo 3 g en 225 cm³ de agua agitados durante 5 min utilizando un mezclador de laboratorio de turbina de hojas rectas de 50 mm a 1.720 rpm (velocidad de punta 4,5 m/s). A continuación, la suspensión resultante se tamiza en húmedo a través de un tamiz de 63 micrones, y el residuo retenido se seca, se pesa y se expresa como porcentaje del peso inicial de la muestra. Cuanto menor es la cifra de residuo, más fácilmente se dispersará el material en la aplicación final.

Ejemplo 1

Preparación de gránulos extruidos de pigmentos de óxido de hierro

Se dispuso un equipo de ensayo utilizando una placa perforada con orificios de 4 mm. Se comprimió pasta de pigmento a través de los orificios utilizando un rodillo de mano, recogiendo los gránulos extruidos en un plato situado debajo de dicha placa perforada. A continuación, estos gránulos extruidos se secaron en un horno de laboratorio.

La pasta de pigmento se preparó introduciendo pigmento de óxido de hierro en un recipiente de 0,5 l y mezclándolo con ceniza de sosa a efectos de ajustar el pH (se utilizó 0,8% de ceniza de sosa para los óxidos de hierro amarillo y rojo, y 0,4% para el óxido de hierro negro). El pigmento de óxido de hierro amarillo fue YB3100, el rojo fue RB2500 y el negro fue BK5500.

Se disolvió Ultrazine NA (lignosulfonato de sodio) en una pequeña cantidad de agua como aglutinante y tensoactivo. También se añadió a este agua algo de dispersante, Dispex N40, que a continuación se incorporó al pigmento. Se añadió más agua hasta formar una masa de pigmento maleable, adecuada para la extrusión.

Óxido de hierro amarillo

Prueba 1 - aglutinante 2%; dispersante 3%; agua 33%

La pasta tenía tendencia a producir gránulos fibrosos, pero en general se extruyó bien. La superficie de los gránulos estaba demasiado húmeda y las tiras extruidas se refundieron fácilmente de nuevo como una masa. Los gránulos secos eran extremadamente duros, con una superficie muy brillante.

Prueba 2 - aglutinante 0,75%; dispersante 1,5%; agua 36%

La pasta continuaba teniendo tendencia a producir gránulos fibrosos, y los gránulos extruidos presentaban una superficie húmeda, produciéndose cierta refundición. Los gránulos secos eran duros.

Prueba 3 - aglutinante 0,25%; dispersante 0%; agua 40%

La pasta ya no produjo gránulos fibrosos y la superficie de los gránulos extruidos estaba bastante seca. Los gránulos secos aparecían muy blandos.

Prueba 4 - aglutinante 0,75%; dispersante 0,5%; agua 38%

Buena masa, que se extruía bien. Los gránulos secos tenían un aspecto estable y razonablemente duro. La prueba 4 produjo el resultado más satisfactorio. Los gránulos se dispersaban fácilmente bajo el chorro de agua.

ES 2 318 901 T3

Prueba 5 - aglutinante 0%; dispersante 0,5%; agua 46%

Buena masa, que se extruía bien. La superficie de los gránulos secos era muy rugosa y fracturada. Aunque los gránulos mantenían bien su forma, se desintegraban con bastante facilidad y a la vez se juzgaron demasiado blandos.

Óxido de hierro negro

- aglutinante 0,75%; dispersante 0,5%; agua 23%

Los gránulos tenían muy buen aspecto.

Óxido de hierro rojo

- aglutinante 0,75%; dispersante 0,5%; agua 20,5%

La pasta produjo gránulos ligeramente fibrosos y fue difícil de comprimir a través de la placa de la extrusionadora. Se apreció cierta humedad superficial en los gránulos. Los gránulos aparecían duros, pero presentaban un acabado de brillo satinado.

Los gránulos de las diversas pruebas se sometieron a los siguientes ensayos:

Gránulos amarillos

Ensayo de goteo (partículas finas < 1,18 mm)

Prueba 4 2,1% - (buena resistencia al impacto)

Prueba 5 5,8%

Ensayo de dispersión

Prueba 1 41%

Prueba 2 30%

Prueba 3 30%

Prueba 4 30%

Prueba 5 6%

Gránulos negros

Ensayo de dispersión 63%

Gránulos rojos

Ensayo de dispersión 67%

Parece ser un procedimiento relativamente sencillo el que produce gránulos de óxido de hierro extruidos, siempre y cuando la cantidad de aditivos (agua, dispersante y aglutinante) estén optimizados. La cantidad de aditivos es baja en comparación con los procesos de granulación.

El nivel de adición de agua parece ser crítico a efectos de alcanzar la textura adecuada de masa para la extrusión y, en consecuencia, para obtener gránulos estables, minimizar la refundición de los gránulos extruidos y proporcionar gránulos cortos discretos más que tiras largas, pero esto se puede optimizar mediante un simple método de ensayo y error.

ES 2 318 901 T3

Ejemplo 2

Se llevaron a cabo ensayos para producir gránulos extruidos de pigmentos de óxido de hierro de 2 mm de diámetro utilizando una extrusionadora comercial de cesta.

Se mezclaron respectivamente 2,5 kg de óxido de hierro amarillo, rojo y negro (YB3100, RB2500 y BK5500, respectivamente) con ceniza de sosa a efectos de ajustar el pH y, a continuación, con agua, Ultrazine NA (lignosulfonato de sodio como aglutinante) y Suparex DPCCOO2 (como dispersante) en las cantidades indicadas en la tabla 1. La masa resultante se extruyó utilizando una extrusionadora de cesta comercialmente disponible, que se puede obtener por ejemplo a través de Russell Finex Ltd, a efectos de producir gránulos con un diámetro de 2 mm. La tabla 1 también indica resultados de los ensayos llevados a cabo en dichos gránulos:

TABLA 1

	Amarillo	Rojo	Negro
Adición de agua	29%	17%	18%
Ultrazine NA	0,75%	1,0%	0,75%
Suparex	0,5%	0,5%	0,5%
Densidad de carga g/cm ³	0,83	1,20	1,04
Ensayo de flujo	4,5 s	3,5 s	4 s
Ensayo de goteo:			
part. finas < 0,5 mm	1,2%	1,3%	1,5%
part. finas < 0,3 mm	0,6%	0,7%	0,8%
Ensayo de dispersión	70%	70%	65%
Cambio de color Delta E		6,36	

Los gránulos de óxido de hierro extruidos de 2 mm producidos en la extrusionadora de cesta mostraron buenas propiedades de resistencia y de flujo, pero obtuvieron pobres resultados en el ensayo de dispersión, muy por encima del nivel del 50%. Este último problema se ilustró mediante un ladrillo preparado con los gránulos rojos, que mostraba un gran cambio de color en comparación con el ladrillo de control en polvo con el Delta E, muy por encima del límite esperado de 2: además, eran visibles puntos rojos en el ladrillo.

Ejemplo 3

Se llevaron a cabo una serie de experimentos para optimizar los gránulos extruidos de pigmentos de óxido de hierro para su propiedad de dispersión de aplicación final.

Se dispuso el mismo equipo de ensayo utilizado en el ejemplo 1, aunque se utilizó una placa perforada con orificios de 3 mm. La pasta de pigmentos se comprimió a través de los orificios utilizando un rodillo de mano, recogiendo los gránulos extruidos en un plato situado debajo de la placa perforada. A continuación, estos gránulos extruidos se secaron en un horno de laboratorio.

Se mezclaron óxidos de hierro en polvo (óxido de hierro amarillo YB3100; óxido de hierro rojo RB2500; óxido de hierro negro BK5500) con ceniza de sosa a efectos de ajustar el pH.

Se utilizó agua y los siguientes dispersantes y agentes humectantes a efectos de formar la masa de extrusión en las cantidades indicadas en la tabla 2:

Dispersantes:

Dispex N40 (Dis)

Suparex DPCCOO2 (Sup)

Narlex LD3 1 (Nar)

Agentes humectantes:

Ethylan BCP (Et1)

Surfinol 104-S (Sur)

ES 2 318 901 T3

Arylan SY30 (Ary)

Ethylan BCD 42 (Et2)

5 Lankropol K02 (Lan)

Los gránulos se sometieron a ensayos de goteo y ensayos de dispersión, cuyos resultados se indican en las tablas 2, 3 y 4:

10 TABLA 2

AMARILLO

15	Aditivos	<u>Aqua</u>	<u>Ensayo de goteo</u>		<u>Dispersión</u>
			<u>< 1,18 mm</u>	<u>< 0,3 mm</u>	<u>> 0,63 mm</u>
	Nil	42%	7,8%	2,1%	18%
20	Dis 0,5%	39%	6,3%	1,6%	20%
	Dis 0,75%	39%	5,3%	1,4%	24%
	Dis 1%	36%	3,2%	0,8%	18%
	Dis 1%	37%	3,8%	0,9%	18%
25	Dis 1,25%	37%	3,0%	0,8%	26%
	Dis 1,5%	35%	1,5%	0,4%	47%
30	Nar 0,8%	39%	4,1%	1,1%	32%
	Nar 1,25%	37%	2,8%	0,7%	45%
	Sup 0,25%	41%	6,4%	1,6%	26%
35	Sup 0,5%	41%	4,0%	1,1%	21%
	Sup 0,75%	39%	4,9%	1,2%	33%
	Sup 1%	38%	4,8%	1,1%	37%
	Sup 0,5% + Et1 0,025%	40%	6,3%	1,5%	30%
40	Sup 0,5% + Sur 0,025%	40%	4,3%	1,2%	20%
	Sup 0,5% + Ary 0,025%	41%	3,9%	1,0%	11%
	Sup 0,5% + Et2 0,025%	41%	3,4%	0,8%	16%
	Sup 0,5% + Lan 0,025%	41%	4,9%	1,0%	17%
45	Ary 0,025%	43%	3,4%	0,8%	6%

50 TABLA 3

ROJO

55	Aditivos	<u>Aqua</u>	<u>Ensayo de goteo</u>		<u>Dispersión</u>
			<u>< 1,18 mm</u>	<u>< 0,3 mm</u>	<u>> 0,63 mm</u>
	Nil	21%	10,6%	3,1%	40%
60	Nar 0,8%	19%	7,3%	1,9%	55%
	Sup 0,5%	20%	6,3%	1,7%	42%
	Sup 0,5% + Sur 0,025%	20%	7,7%	2,3%	41%
	Sup 0,5% + Ary 0,025%	21%	5,3%	1,6%	40%
65	Sup 0,5% + Et2 0,025%	21%	5,2%	1,6%	47%
	Sup 0,5% + Lan 0,025%	21%	5,3%	1,6%	48%
	Ary 0,025%	21%	8,4%	2,4%	37%

ES 2 318 901 T3

TABLA 4

NEGRO

5

	Aditivos	Agua	Ensayo de goteo		Dispersión > 0,63 mm
			< 1,18 mm	< 0,3 mm	
10	Nil	23%	5,8%	1,8%	48%
	Nar 0,8%	21%	4,2%	1,2%	53%
	Sup 0,5%	21%	3,8%	1,1%	49%
15	Sup 0,5% + Sur 0,025%	22%	4,4%	1,4%	37%
	Sup 0,5% + Ary 0,025%	22%	5,3%	1,6%	35%
	Sup 0,5% + Ary 0,025%	22%	3,2%	1,0%	32%
	Sup 0,5% + Ary 0,075%	21%	5,5%	1,6%	44%
20	Sup 0,5% + Et2 0,025%	22%	3,0%	1,0%	42%
	Sup 0,5% + Lan 0,025%	22%	4,1%	1,3%	50%
	Ary 0,025%	23%	6,8%	2,1%	31%
	Ary 0,250%	23%	6,0%	1,8%	42%

25

Amarillo

30 Los gránulos amarillos muestran un aumento en la resistencia y una dispersión menos favorable a medida que aumenta la adición de dispersante. Sin embargo, a 1% de Dispex y 0,5% de Suparex, la propiedad de dispersión mejora hasta un valor cercano a dispersión de gránulo virgen, pero la resistencia del gránulo es mayor. Una pequeña adición de agente humectante puede mejorar adicionalmente la dispersión, tal como con 0,5% de Suparex más 250 ppm de Lankropol K02, Ethylan BCD 42 o Arylan SY30, dando este último el mejor resultado.

35 Se comprobó que la adición única de 250 ppm de Arylan SY30 daba el mejor resultado global para un gránulo de 3 mm con una buena resistencia de gránulo y muy buena redispersión.

Rojo

40 Menos mejoras alcanzadas en el resultado de dispersión virgen más alto, aunque 0,5% Suparex más 250 ppm Arylan SY30 produjo la misma dispersión con un gránulo más resistente. La adición única de 250 ppm de Arylan SY30 proporcionaba cierta mejora de la redispersión, pero a expensas de cierta resistencia de gránulo.

Negro

45 Un 0,5% Suparex más 250 ppm Arylan SY30 proporcionó una mejora definida de la redispersión, con cierta mejora en la resistencia de gránulo, pero el aumento de este nivel de Arylan desde 250 ppm hasta 750 ppm produjo un resultado de dispersión menos favorable. Parece existir un nivel óptimo definido de adición de agente humectante. Similarmente, la adición única de 250 ppm de Arylan dio lugar a un resultado de dispersión muy mejorado, que se deterioró para un nivel de 2.500 ppm.

Ejemplo 4

55 Los gránulos extruidos de pigmentos de óxido de hierro de 2 mm de diámetro se prepararon utilizando una extrusionadora de cesta comercial y utilizando agentes humectantes a efectos de mejorar la dispersión de gránulo.

60 Se utilizó la misma extrusionadora de cesta que en el ejemplo 2.

65 Se premezclaron 2,5 kg de óxido de hierro amarillo o 3,5 kg peróxido de hierro rojo o negro (YB3100, RB2500 y BK5500, respectivamente) con ceniza de sosa a efectos de ajustar el pH en un mezclador de hoja sigma, y agua más aditivos aplicados a efectos de obtener una mezcla comprimible adecuada como suministro para la extrusionadora de cesta. Los gránulos extruidos se secaron en un secador de lecho fluidizado para su posterior análisis. El dispersante utilizado fue Suparex DPCCOO2 y el agente humectante fue Arylan SY30. Un segundo agente humectante Arylan 5BC25 también se examinó sobre gránulos rojos y negros. Los resultados se indican en la tabla 5:

ES 2 318 901 T3

TABLA 5

		<u>Aqua</u>	<u>Ensayo de goteo</u> <u>< 0,3 mm</u>	<u>Dispersión</u> <u>< 0,63 mm</u>	<u>Ensayo de flujo</u> <u>Seg.</u>	<u>D. C.</u> <u>g/cm³</u>
5	Aditivos					
	AMARILLO					
	0,5% Sup + 0,025% ArSY30	29%	0,8%	61%	3 – 3,5	0,84
	0,5% Sup + 0,025% ArSY30	31%	0,4%	59%	3,5 - 4	0,92
10	0,025% Arylan SY30	29%	0,5%	29%	4	0,91
	ROJO					
	0,5% Sup + 0,025%ArSY30	18%	1,0%	61%	- 3 s	1,25
	0,025% Arylan SY30	18%	1,0%	50%	3 s	1,27
	0,025% Arylan SBC2S	18%	2,2%	59%	+ 3 s	1,22
15	NEGRO					
	0,5% Sup + 0,025% ArSY30	20%	0,8%	48%	3,5 s	1,27
	0,025% Arylan SY30	21%	0,5%	40%	3,5 s	1,31
	0,025% Arylan SBC2S	20%	0,5%	45%	3 s	1,30

20

Delta E de ladrillo en las muestras con 0,05% de Arylan SY30

25	Amarillo	1,34
	Rojo	1,29
	Negro	1,63

30

Los gránulos de óxido de hierro extruidos de 2 mm producidos en la extrusionadora de cesta utilizando 250 ppm de agente humectante Arylan SY30 mostraron una buena resistencia y buenas propiedades de flujo, así como una buena mejora en los resultados de ensayo de dispersión. Esta mejora se reflejó en los colores de los ladrillos, que exhibieron todos ellos una Delta E menor de 2 cuando se compararon con un ladrillo de control en polvo.

35

La extrusionadora de cesta con orificios de 2 mm había ejercido más cizalladura sobre el material que el equipo de ensayo manual con orificios de 3 mm (ejemplo 3). Por ello, para los mismos aditivos y niveles de aditivo, se había producido una disminución en la propiedad de dispersión y un aumento en la resistencia de gránulo.

40

Ejemplo 5

Se investigaron diversos agentes humectantes alternativos en gránulos de óxido de hierro extruidos de 3 mm producidos en laboratorio de cara a la dispersión en la aplicación final.

45

Se utilizó el mismo equipo de ensayo que en el ejemplo 3, con una placa perforada con orificios de 3 mm. Se comprimó pasta de pigmento a través de los orificios utilizando un rodillo de mano, recogiendo los gránulos extruidos en un plato situado debajo de la placa perforada. A continuación, estos gránulos extruidos se secaron en un horno de laboratorio.

50

Se mezclaron óxido de hierro rojo o negro (RB2500 y BK5500, respectivamente) con ceniza de sosa a efectos de ajustar el pH, y agua y agentes humectantes (en las cantidades indicadas en la tabla 6) aplicados a efectos de obtener una mezcla comprimible.

55

Los agentes humectantes ensayados fueron:

Monolan PC

Ethylan GEO8

60

Ethylan CPG660

Arylan SBC2S

65

Mezcla de Arylan SY30/Monolan PC (MaR)

ES 2 318 901 T3

Se analizó la resistencia al goteo y la dispersión en los gránulos, y los resultados se indican en la tabla 6:

TABLA 6

5	Aditivos	Aqua	Ensayo de goteo		Dispersión
			< 1,18 mm	< 0,3 mm	> 0,63 mm
	NEGRO				
10	0,025% Monolan PC	24%	8,2%	2,9%	30%
	0,1% Monolan PC	22%	6,6%	2,4%	45%
	0,025% Ethylan GEO8	24%	9,2%	3,1%	36%
	0,1% Ethylan GEO8	23%	5,6%	2,0%	51%
15	0,025% Ethylan CPG66O	24%	5,7%	2,0%	37%
	0,1% Ethylan CPG66O		5,2%	2,0%	44%
	0,025% Arylan SBC2S	24%	6,6%	2,4%	35%
	0,1% Arylan SBC2S	23%	6,0%	2,2%	58%
20	0,025% y 0,025% MaR	23%	5,2%	1,9%	34%
	0,01% y 0,01% MaR	24%	5,5%	1,7%	33%
	NIL	23%	5,8%	1,8%	48%
	0,025% Arylan SY30	23%	6,8%	2,1%	31%
25	ROJO				
	0,025% Monolan PC	25%	11,9%	3,4%	34%
	0,01% y 0,01% MaR	23%	12,7%	3,8%	35%
	NIL	21%	10,6%	3,1%	40%
30	0,025% Arylan SY30	21%	8,4%	2,4%	37%

35 El Monolan PC (un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno basado en glicerol) a 250 ppm proporcionó un comportamiento de dispersión en gránulos extruidos de óxido de hierro negro similar al comportamiento con Arylan SY30 (un alquilbencensulfonato de sodio). A 1.000 ppm, el comportamiento de dispersión fue menos favorable.

El Monolan PC proporcionó cierta mejora en los gránulos extruidos de óxido de hierro rojo en comparación con el Arylan SY30, pero a expensas de cierta resistencia de gránulo.

40 El Monolan PC es un tensoactivo no iónico, mientras que el Arylan SY30 es aniónico.

Ejemplo 6

45 Se llevaron a cabo ensayos de goteo y de dispersión a efectos de comparar gránulos extruidos de pigmentos de óxido de hierro preparados según la presente invención con productos de gránulos secados por pulverización y aglomerados disponibles comercialmente. También se midió la densidad de carga de los gránulos.

50 SD = gránulos secados por pulverización

BR = gránulos aglomerados

EG = gránulos extruidos

55

60

65

ES 2 318 901 T3

Óxido de hierro amarillo

		<u>Gránulo</u>	<u>Dispersión</u>	<u>Goteo part.</u>	<u>Densidad</u>
		<u>Tipo</u>	<u>Residuo</u>	<u>finas</u>	<u>de carga</u>
				<u>< 0,3 mm</u>	<u>g/cm³</u>
5	Silo 49	SD	74%	6,3%	0,88
	Bayer 920G	SD	33%	5,4%	0,62
	Bayer 920C	BR	16%	2,9%	0,79
	Gránulos de 4 mm con 0,75% UltrazNA				
10	+ 0,5% DispX	EG	30%		
	Gránulos de 4 mm con 0,5% DispX	EG	6%		
	Gránulos de 3 mm sin aditivos	EG	18%	2,1%	
	Gránulos de 3 mm con 0,5% SupX				
15	+ 250 ppm Arylan SY30	EG	11%	1,0%	
	Gránulos de 3 mm con 250ppm				
	Arylan SY30	EG	6%	0,8%	
	Gránulos de 2 mm con 0,5% SupX				
	+ 250 ppm Arylan SY30	EG	60%	0,6%	0,88
20	Gránulos de 2 mm con 250 ppm				
	Arylan SY30	EG	29%	0,5%	0,91

Óxido de hierro rojo

		<u>Gránulo</u>	<u>Dispersión</u>	<u>Goteo part.</u>	<u>Densidad</u>
		<u>Tipo</u>	<u>Residuo</u>	<u>finas</u>	<u>de carga</u>
				<u>< 0,3 mm</u>	<u>g/cm³</u>
25	Silo 212	SD	53%- espumoso	7,1%	1,22
	Bayer 110G	SD	87%		
30	Bayer 130C	BR	31%-muy espumoso		
	Bayer 130C	BR	37%-muy espumoso		
	Bayer 110C	BR	38%-muy espumoso	2,7%	1,16
	Gránulos de 3 mm sin aditivos	EG	40%	3,1%	
35	Gránulos de 3 mm con 0,5% SupX				
	+ 250 ppm Arylan SY30	EG	40%	1,6%	
	Gránulos de 3 mm con 250 ppm				
	Arylan SY30	EG	37%	2,4%	
40	Gránulos de 3 mm con 250 ppm				
	Monolan PC	EG	34%	3,4%	
	Gránulos de 2 mm con 0,5% SupX				
	+ 250 ppm Arylan SY30	EG	61%	1,0%	1,25
	Gránulos de 2 mm con 250 ppm				
45	Arylan SY30	EG	50%	1,0%	1,27

Óxido de hierro negro

		<u>Gránulo</u>	<u>Dispersión</u>	<u>Goteo part.</u>	<u>Densidad</u>
		<u>Tipo</u>	<u>Residuo</u>	<u>finas</u>	<u>de carga</u>
				<u>< 0,3 mm</u>	<u>g/cm³</u>
50	Silo 77	SD	91%	14,4%	1,20
	Bayer 330G	SD	72%		
	Bayer 330C	BR	34%-muy espumoso	6,3%	1,23
	Gránulos de 3 mm sin aditivos	EG	48%	1,8%	
55	Gránulos de 3 mm con 0,5% SupX				
	+ 250ppm Arylan SY30	EG	33%	1,3%	
	Gránulos de 3 mm con 250 ppm				
	Arylan SY30	EG	31%	2,1%	
60	Gránulos de 3 mm con 250 ppm				
	Monolan PC	EG	30%	2,9%	
	Gránulos de 2 mm con 0,5% SupX				
	+ 250 ppm Arylan SY30	EG	48%	0,8%	1,27
	Gránulos de 2 mm con 250ppm				
65	Arylan SY30	EG	40%	0,5%	1,31

ES 2 318 901 T3

Además, mientras que los ejemplos específicos se refieren a aglutinantes y/o tensoactivos con el agente activo tal como se ha descrito, otros aglutinantes y tensoactivos se pueden también anticipar dentro del alcance de la presente invención. Y, en términos más generales, la invención incluye la utilización de aglutinantes y/o tensoactivos que comprenden, por lo menos, un material seleccionado de entre el grupo constituido por estearatos, acetatos, alquilfenoles, materiales celulósicos, ligninas, acrílicos, epoxis, uretanos, sulfatos, fosfatos, condensados de formaldehído, silicatos, silanos, siloxanos y titanatos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de gránulos de pigmento de flujo libre y baja generación de polvo, consis-
5 tiendo dicho pigmento en óxidos de hierro y/o óxidos de cromo en polvo, comprendiendo dicho procedimiento
 - (i) mezclar dicho pigmento en polvo con agua, formando dicha mezcla una mezcla con una consistencia de tipo masa;
 - 10 (ii) opcionalmente, añadir a la mezcla obtenida en la etapa (i), por lo menos, uno de entre un aglutinante y un tensoactivo;
 - (iii) extruir la mezcla obtenida en la etapa (i) o en la etapa (ii), por lo menos, a través de una matriz, compactando de este modo asimismo la mezcla para formar gránulos extruidos; y
 - 15 (iv) secar los gránulos extruidos, de tal modo que el contenido final en agua de dichos gránulos sea inferior al 5% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que no se añade aglutinante ni tensoactivo a la mezcla.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, por lo menos, uno de entre un aglutinante y un tensoactivo se añade a la mezcla y el peso de dicho aglutinante y/o tensoactivo está comprendido entre 0,001 y 10% en peso en base al pigmento.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que se añade a la mezcla un aglutinante con propiedades tensoactivas.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que el aglutinante y/o agente activo de superficie comprende, por lo menos, un material seleccionado de entre el grupo constituido por estearatos, acetatos, alquilfenoles, materiales
30 celulósicos, ligninas, acrílicos, epoxis, uretanos, sulfatos, fosfatos, condensados de formaldehído, silicatos, silanos, siloxanos, titanatos, o mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que el aglutinante y/o agente activo de superficie comprende, por lo menos, un material seleccionado de entre el grupo constituido por sulfonato de lignina, poliacrilatos, una sal
35 de condensado de sulfonato de naftaleno formaldehído que contiene policarboxilato, una sal de cola de colofonia, una sal de colofonia dismutada, diol acetilénico sobre óxido no metálico, alquilbencensulfonato de sodio, condensados de nonilfenol-óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno basados en glicerol y sulfosuccinatos de dioctilo.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el aglutinante y/o agente activo de superficie comprende, por lo menos, un material seleccionado de entre el grupo constituido por sulfonato de lignina, una sal de condensado de sulfonato de naftaleno formaldehído que contiene policarboxilato, una sal de cola de colofonia, una sal de colofonia dismutada, diol acetilénico sobre óxido no metálico, alquilbencensulfonato de sodio, condensados de nonilfenol-óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno basados en glicerol y sulfosuccinatos de dioctilo.
- 45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los gránulos extruidos tienen un diámetro comprendido entre 0,1 y 20 mm.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que los gránulos extruidos tienen un diámetro comprendido entre
50 0,2 y 10 mm.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que los gránulos extruidos tienen un diámetro comprendido entre 0,5 y 4 mm.
- 55 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los gránulos extruidos se redondean mediante una etapa de procesamiento adicional antes del secado.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los gránulos extruidos no se redondean antes del secado.
- 60 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los gránulos extruidos secos se tamizan para eliminar las fracciones demasiado pequeñas y demasiado grandes.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que las fracciones demasiado pequeñas y demasiado grandes eliminadas por tamizado se incorporan a la mezcla y se extruyen nuevamente.
- 65 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que los gránulos contenidos en la fracción demasiado grande eliminada por tamizado se trituran mecánicamente.

ES 2 318 901 T3

16. Gránulos de pigmento compactados que se pueden obtener mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

5 17. Utilización de gránulos de pigmento compactados según la reivindicación 16, para colorear cemento u hormi-
gón.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65