

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 972**

51 Int. Cl.:

C08L 91/00 (2006.01) **C10M 105/34** (2006.01)
C09D 191/00 (2006.01)
A01N 65/00 (2009.01)
B41M 1/06 (2006.01)
C09D 11/12 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C10M 105/42 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2021** **PCT/EP2021/066663**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2021** **WO21259804**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2021** **E 21732923 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024** **EP 4168490**

54 Título: **Aditivos con base bio basados en ceras de salvado de arroz micronizadas**

30 Prioridad:

22.06.2020 EP 20181497

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2024

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

WUNDLECHNER, MILENA;
BODENDORFER, SIMON;
KRATZER, PHILIPP;
BROEHMER, MANUEL y
NIEDERLEITNER, TOBIAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 987 972 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

Aditivos con base bio basados en ceras de salvado de arroz micronizadas

La invención se refiere a oxidados de cera de salvado de arroz micronizados, aditivos de cera micronizados basados en los mismos, en particular para tintas de impresión, barnices y revestimientos, su preparación y su uso.

5 Los aditivos de cera micronizados (mWA) se utilizan, por ejemplo, en tintas de impresión, barnices y revestimientos, en cantidades entre 0,5 y 5,0 % en peso para conferirles determinadas propiedades o mejorarlos. Tales propiedades son, por ejemplo, brillo o matificado, resistencia al rayado, resistencia al frotamiento, fricción en deslizamiento y tacto. En comparación con aditivos de cera no micronizados, los aditivos de cera micronizados ofrecen la ventaja de que se pueden añadir directamente o en forma de una dispersión preparada en frío.

10 Se denominan aditivos de cera micronizados los aditivos que contienen o consisten en ceras y que presentan un tamaño de partícula medio en volumen (d_{50}) entre 1 y 50 μm . Para preparar los aditivos de cera micronizados se utilizan habitualmente ceras a base de materias primas fósiles o parcialmente fósiles, tales como, por ejemplo, ceras montañas, ceras poliolefínicas, ceras Fischer-Tropsch, ceras de amida o mezclas de estas ceras. Además de ceras, los aditivos de cera micronizados pueden contener otros componentes. Los aditivos de cera micronizados pueden
15 contener como componentes adicionales, por ejemplo, polímeros sintéticos (p. ej., PTFE, polietileno, polipropileno), biopolímeros (p. ej., azúcar), compuestos inorgánicos (p. ej., polvo de diamante) y auxiliares de molienda (p. ej., polioles).

Básicamente existen dos procedimientos para preparar ceras micronizadas. El primer procedimiento es un proceso de pulverización en el cual se presiona a través de una boquilla cera fundida caliente y se somete a un proceso de
20 tamizado, en caso necesario, el polvo de cera resultante.

El segundo procedimiento es un proceso de molienda en el que mediante equipos de molienda especiales, por ejemplo molinos de chorro o molinos mecánicos con tamizado integrado, se micronizan ceras presentes en forma de pastillas, de copos o de polvo.

En tintas de impresión, barnices y revestimientos se emplean ceras micronizadas de ambos procesos de fabricación.

25 Para el empleo en tintas de impresión resulta ventajoso disponer de aditivos de cera de diferentes polaridades, ya que las tintas de impresión y los barnices pueden estar basados, dependiendo de la aplicación, tanto en disolvente como en agua.

Las ceras empleadas hasta la fecha para preparar aditivos de cera micronizados son predominantemente de origen fósil y, con excepción de las ceras montañas, que también son fósiles, presentan una biodegradabilidad nula o solo
30 muy lenta. Por diversas razones apenas existen alternativas sostenibles. Muchas ceras naturales son blandas, tienen una elevada fracción de aceite o de resina y, por lo tanto, o bien no se pueden micronizar en absoluto (p. ej., la cera de abejas) o, como producto micronizado, se adhieren de nuevo fácilmente y, con la más mínima influencia del calor o la presión, forman aglomerados que luego muestran solamente una mala dispersabilidad. Sin embargo, es necesaria una buena dispersabilidad para asegurar la distribución estable de un aditivo de cera en barnices o tintas de impresión
35 y reducir la tendencia de los ingredientes a sedimentarse. Además, los aglomerados pueden conducir a defectos superficiales en sustratos barnizados o impresos.

Además de otras ceras basadas en materias primas renovables, el uso de cera de salvado de arroz no micronizada ha sido descrito parcialmente en tintas de impresión y tóneres electrofotográficos (documento JP-A 2010-020304;
40 2010). Las ceras de salvado de arroz consisten principalmente en monoésteres de ácidos monocarboxílicos de cadena larga, saturados, no ramificados, con monoalcoholes alifáticos de cadena larga, no ramificados (también denominados en lo sucesivo "ésteres genuinos"). En la porción ácida de los ésteres de cera de salvado de arroz predominan el ácido behénico y el lignocérico, con longitudes de cadena C22 y C24, y en la porción alcohólica de los ésteres de cera de salvado de arroz las longitudes de cadena C26, C28, C30, C32 y C34.

Por regla general, el contenido de ésteres céreos en la cera de salvado de arroz desaceitada, bruta o adicionalmente
45 refinada, se sitúa por encima de 96 % en peso. En cera de salvado de arroz no desaceitada, el contenido de ésteres céreos también puede situarse en solamente 50 % en peso, dependiendo del contenido de aceite de salvado de arroz. Además, la cera puede contener ácidos grasos libres y otros componentes tales como fosfolípidos y ésteres estearílicos. Otros componentes variables de la cera de salvado de arroz, que se han de considerar "componentes en cantidades menores", son las "sustancias oscuras" no especificadas con mayor detalle, escualeno y la llamada
50 "fracción de goma". En la mayoría de los casos, estos componentes originan una calidad de producto que varía en color y aplicabilidad y es difícil de reproducir.

La técnica habitual para hacer más claras las ceras de salvado de arroz brutas, desaceitadas, es el blanqueo clásico con peróxido de hidrógeno. Las ceras de salvado de arroz blanqueadas con peróxido de hidrógeno son amarillentas y se corresponden en gran medida con las ceras de partida en cuanto a su contenido de ésteres y su índice de acidez.
55 Estos tipos se ofrecen en el mercado principalmente como ceras de salvado de arroz desaceitadas y refinadas, pero muestran asimismo una calidad de producto fluctuante debido a que quedan en el producto componentes en

cantidades menores.

A partir del documento EP-A 2909273, de 2015, son conocidos productos de oxidación de cera de salvado de arroz y sus derivados. Se preparan por oxidación con ácido cromosulfúrico. Con ello se pueden conseguir ceras ácidas con un intervalo de índice de acidez muy elevado, entre 70 mg de KOH/g y 160 mg de KOH/g. Estas se pueden saponificar luego de manera total o parcial con una sal metálica básica o esterificarse con un alcohol mono o polihidroxílico.

Cuando se oxida con ácido crómico la cera de arroz, se produce esencialmente una escisión de los ésteres céreos y una oxidación *in situ* de los alcoholes céreos resultantes para dar ácidos céreos. El valor del índice de acidez es una medida del contenido de ácidos céreos libres. Las conversiones típicas de tales oxidaciones se sitúan en el intervalo de 10-90 % con respecto a los grupos éster. Además del aclaramiento deseado, las ceras naturales blanqueadas de esta manera tienen un índice de saponificación e índice de acidez más elevados que las ceras sin blanquear. Estas ceras no estaban disponibles hasta ahora en forma micronizada. El procedimiento de preparación descrito proporciona cera de salvado de arroz líquida a la temperatura de reacción, que solidifica una vez enfriada a temperatura ambiente y luego se ofrece en forma de pellets o gránulos.

Las ceras micronizadas basadas en ceras de salvado de arroz no oxidadas están disponibles comercialmente como Micronized Rice Bran Wax de la firma Podax y bajo los nombres de producto NatureFine R331 y Naturesoft 860R de la firma Micropowders. Estos productos micronizados se basan en ceras de salvado de arroz sin blanquear o blanqueadas con peróxido de hidrógeno, pero no oxidadas, y se ofrecen, por ejemplo, como agentes matificantes para aplicaciones cosméticas y como aditivos en tintas de impresión, barnices y revestimientos agroquímicos.

Estos productos se caracterizan por un color amarillento, que es más o menos pronunciado dependiendo del producto y se cuantifica mediante un índice de color de yodo que es superior a 15. Un índice de color de yodo de esta magnitud tiene un efecto desfavorable sobre la solidez del color y la brillantez de barnices de color sensible y tintas de impresión, así como revestimientos.

Hasta la fecha no están disponibles en el mercado dispersiones acuosas de estos productos.

Es común a los productos a base de ceras de salvado de arroz no oxidadas que tengan una polaridad baja, ya que durante el blanqueo no se produce ninguna oxidación de los grupos funcionales y, por lo tanto, ningún aumento significativo de la polaridad. La polaridad de un éster céreo se ve influenciada considerablemente tanto por los grupos ácidos como por los grupos OH. A la polaridad también contribuyen las sales de los ácidos que se originan por saponificación con una sal metálica básica.

La polaridad de una sustancia influye en su dispersabilidad en el medio de dispersión. En el caso de barnices y tintas de impresión, este puede consistir en agua, diversos disolventes apolares, y también aglutinantes y otros componentes. Un ajuste adecuado de la polaridad de un aditivo de cera con respecto al medio de dispersión conduce a una estabilidad acrecentada de la dispersión y permite un uso reducido de emulsionantes. Esto tiene un efecto beneficioso sobre la estabilidad y la calidad de revestimiento de barnices y tintas de impresión.

Por lo tanto, existe una gran necesidad de componentes renovables y biodegradables para tintas de impresión, barnices y revestimientos sostenibles que sean fáciles de micronizar, no tiendan a formar aglomerados y presenten una polaridad variable para permitir un uso estable en diversos medios de dispersión.

Sorprendentemente, se ha hallado ahora que ceras de salvado de arroz oxidadas con polaridad variable y sus derivados (denominados en lo sucesivo oxidados de cera de salvado de arroz, RWO) pueden molerse o pulverizarse eficazmente para dar oxidados de cera de salvado de arroz micronizados y aditivos de cera micronizados (mWA), que comprenden oxidados de cera de salvado de arroz, y como tales confieren propiedades ventajosas a tintas de impresión, barnices y revestimientos.

Los oxidados de cera de salvado de arroz micronizados pueden formar dispersiones estables en agua y diversos disolventes con poco o ningún empleo de emulsionantes, y son adecuados para ajustar el brillo de una tinta de impresión flexográfica o para matificar barnices PUR o tintas de impresión offset. Además, se debe mencionar la mejora de la resistencia al rayado de los barnices y el aumento de la resistencia al frotamiento (caracterizada por una abrasión reducida de tinta) de tintas de impresión, así como la reducción de la fricción en deslizamiento y la mejora del tacto de tintas de impresión, barnices y revestimientos.

Son objeto de la invención, por lo tanto, oxidados de cera de salvado de arroz que opcionalmente han sido derivatizados, con un tamaño de partícula medio en volumen d_{50} (determinado según la norma ISO 13320-1) entre 1 y 50 μm , preferiblemente entre 5 y 15 μm , de manera particularmente preferida entre 7,0 y 13,0 μm , así como aditivos de cera micronizados (mWA), que comprenden oxidados de cera de salvado de arroz y/u oxidados de cera de salvado de arroz derivatizados, con un tamaño de partícula medio en volumen d_{50} entre 1 y 50 μm , preferiblemente entre 5 y 15 μm , de manera muy particularmente preferida entre 7,0 y 13,0 μm . Los tamaños de partícula entre 7,0 y 9,5 μm son los más preferidos, ya que los tamaños de partícula superiores a 10 μm no se pueden emplear en muchas tintas de impresión estándar y barnices de capa delgada, porque el tamaño de partícula excede en este caso el grosor de la película húmeda.

Se han de entender por oxidados de cera de salvado de arroz que opcionalmente han sido derivatizados, oxidados de cera de salvado de arroz que tras la oxidación están presentes como cera de ácido libre o han sido derivatizados parcial o por completo en un paso subsiguiente, y además han sido micronizados a un tamaño de partícula medio en volumen d_{50} (según la norma ISO 13320-1) de 50 μm , como máximo.

- 5 Un procedimiento adecuado para la derivatización es un procedimiento seleccionado del grupo que comprende hidrólisis, alcoholólisis, esterificación, amidación, saponificación, etoxilación, formación de anhídrido y descarboxilación. Si el procedimiento de derivatización es una saponificación, se saponifica, por ejemplo, con una sal metálica básica seleccionada del grupo formado por hidróxidos metálicos (p. ej., NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$, etc.), óxidos metálicos (p. ej., CaO, etc.), carbonatos metálicos (p. ej., Na_2CO_3 , CaCO_3 , etc.) y álcalis acuosos (como p. ej. NaOH, KOH, etc.).

Preferiblemente se saponifica con hidróxidos metálicos, seleccionados del grupo consistente en NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o CaO, o carbonatos metálicos, seleccionados del grupo consistente en Na_2CO_3 y CaCO_3 , o con álcalis acuosos, seleccionados del grupo consistente en NaOH y KOH, de manera particularmente preferida con hidróxidos, óxidos o carbonatos de calcio.

- 15 Los oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados tienen preferiblemente un índice de acidez (según la norma ISO 2114) de 1-140 mg de KOH/g, preferiblemente entre 2 y 80 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible entre 3 y 60 mg de KOH/g.

- 20 En una forma de realización alternativa de la invención, los oxidados de cera de salvado de arroz se producen para sistemas polares, y en consecuencia presentan un índice de acidez (según la norma ISO 2114) entre 15 y 80 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible entre 25 y 60 mg de KOH/g, ya que en este intervalo de índices de acidez se pueden lograr los mejores resultados en medios de dispersión polares.

Los oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados presentan preferiblemente un índice de saponificación (según la norma ISO 3681) entre 30 y 185 mg de KOH/g, preferiblemente entre 50 y 130 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible entre 60 y 110 mg de KOH/g.

- 25 Preferiblemente, los oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados presentan un punto de goteo (según la norma ISO 2176) entre 70 y 110 °C.

En una forma de realización preferida, los oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados tienen una densidad entre 0,960 y 1,020 g/cm^3 , preferiblemente 0,960-1,010 g/cm^3 , de manera particularmente preferible de 0,960 a 1,000 g/cm^3 .

- 30 Los oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados son preferiblemente productos de oxidación de cera de salvado de arroz con ácido cromosulfúrico y/o sus productos de derivatización, preferiblemente sus productos de saponificación, o una mezcla de productos de oxidación de cera de salvado de arroz con ácido cromosulfúrico y/o sus productos de derivatización, preferiblemente sus productos de saponificación. De manera especialmente preferida, los oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados se preparan con una mezcla de trióxido de cromo y ácido sulfúrico.

La invención comprende además un aditivo de cera micronizado para tintas de impresión, revestimientos y barnices, que comprende uno o varios oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados o consiste en uno o varios de estos oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados.

- 40 Preferiblemente, el aditivo de cera micronizado contiene 40-100 % en peso de uno o varios oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados, de manera particularmente preferible 95-100 % en peso, de manera muy particularmente preferible 100 % en peso, referido a la masa total del aditivo de cera micronizado.

El aditivo de cera micronizado presenta preferiblemente un índice de carbono renovable (RCI, véase la tabla 1) entre 80 y 100 %, de manera particularmente preferible 100 %.

- 45 Es otro objeto de la invención un procedimiento para preparar oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados o un aditivo de cera micronizado para tintas de impresión, barnices y revestimientos, con un tamaño de partícula medio en volumen d_{50} entre 1 y 50 μm , preferiblemente entre 5 y 15 μm , de manera muy particularmente preferible entre 7,0-13,0 μm , lo más preferiblemente entre 7,0-9,5 μm , preparados mediante molienda en un molino, preferiblemente en un molino de placas de impacto o en un molino de chorro de aire, de manera particularmente preferible en un molino de chorro de aire.

- 50 En una forma de realización alternativa, el aditivo de cera micronizado se prepara mediante molienda en un molino de placas de impacto o en un molino de chorro de aire, de manera particularmente preferible en un molino de chorro de aire, de una mezcla de materias primas no molidas que contienen uno o más oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados, no molidos.

Otras materias primas no molidas pueden ser, por ejemplo, polímeros sintéticos (p. ej., PTFE, polietileno,

polipropileno), ceras semisintéticas (p. ej., cera de amida), biopolímeros (p. ej., azúcar), compuestos inorgánicos (p. ej., polvo de diamante), auxiliares de molienda (p. ej., polioles) y estabilizantes.

La mezcla de materias primas no molidas puede ser una mezcla fundida de las materias primas no molidas, y entonces presentarse preferiblemente en forma de pastillas, copos o polvo.

- 5 La mezcla de materias primas no molidas también puede ser una mezcla física de las materias primas no molidas, presentándose entonces cada componente individual preferiblemente en forma de pastillas, copos o polvo.

La mezcla física de materias primas no molidas se puede llevar ya premezclada a la cámara de molienda, o bien se puede agregar dosificadamente por separado, de modo que esté presente en la cámara de molienda la mezcla física de materias primas no molidas.

- 10 En otra forma de realización, primeramente se muelen por separado unas de otras las materias primas no molidas. A continuación se combinan mediante mezcla física las materias primas micronizadas, que comprenden oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente saponificados, para dar un aditivo de cera micronizado.

Es otro objeto de la invención el uso de aditivo de cera micronizado, que comprende uno o varios oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados, en tintas de impresión, revestimientos o en barnices.

- 15 Allí se utilizan preferiblemente como protección frente al rayado y el frotamiento, y como agente de brillo o matificante, para tintas de impresión, revestimientos y barnices.

Las tintas de impresión son preferiblemente tintas de impresión para impresión tipográfica (p. ej., impresión flexográfica), impresión planográfica (p. ej., impresión offset), impresión por huecogrado, impresión continua (p. ej., impresión serigráfica) o procedimientos electrónicos de impresión (impresión sin impacto, p. ej. impresión por chorro de tinta o por láser).

20

Las tintas de impresión son preferiblemente sistemas basados en agua, basados en disolvente, basados en aceite o los denominados sistemas 100 % (por ejemplo, sistemas de curado UV o de polvo), tales como, por ejemplo, tintas para impresión offset o tintas para impresión flexográfica. Se trata preferiblemente de tintas para impresión offset basadas en aceite o tintas para impresión flexográfica basadas en agua.

- 25 Los barnices son preferiblemente barnices en polvo o sistemas de secado físico (basados en agua o basados en disolvente) y/o reactivos (p. ej., sistemas 2-K, sistemas térmicamente reticulantes, sistemas UV). De manera particularmente preferible se trata de un sistema de barniz PUR 1-K basado en agua y de un sistema de barniz PUR 2-K basado en disolvente, que se utiliza preferiblemente en barnices para madera.

- 30 El aditivo de cera micronizado se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,1-10,0 % en peso, referida a la masa total de la tinta de impresión, revestimiento o barniz, de manera particularmente preferible en una cantidad de 0,2-4,0 % en peso.

En una forma de realización, el aditivo de cera micronizado se añade directamente a la tinta de impresión, a los revestimientos o al barniz.

- 35 En una forma de realización alternativa, se añade a la tinta de impresión, al revestimiento o al barniz una dispersión del aditivo de cera micronizado. El dispersante es preferiblemente agua.

En otros usos alternativos, los aditivos de cera micronizados se emplean como agentes auxiliares desgasificantes, niveladores, deslizantes y/o dispersantes para materiales sintéticos o como agentes hidrofobizantes en preparaciones fitosanitarias.

Caracterización de sustancias

- 40 Los métodos normalizados enumerados en la tabla 1 sirven para determinar los índices clave de ceras naturales y sintéticas y los índices clave de tintas de impresión, barnices y revestimientos. Se emplean para caracterizar los oxidados de cera de salvado de arroz micronizados de acuerdo con la invención, sus productos de partida y las sustancias de comparación.

Tabla 1: Descripción general de los métodos

	Método
Determinación del tamaño de partícula [μm]	ISO 13320-1
Densidad [g/cm^3]	ISO 1183-3
Brillo 60°	La determinación del grado de brillo se efectuó con un aparato de medida de brillo micro-TRI-gloss- μ (BYK-Gardner GmbH).
Fricción en deslizamiento	El coeficiente de fricción en deslizamiento se determinó con un Friction-Peel Tester Model 225-1, de la firma Thwing-Albert Instruments Company, siguiendo el método ASTM D2534. Para ello se colocó sobre el aparato de análisis una placa de vidrio revestida con el barniz a ensayar. Después se colocó sobre la superficie revestida un carro metálico forrado de cuero (349 g). A continuación se hizo pasar a una velocidad constante (15 cm/min) el carro sobre la superficie de vidrio revestida. Se midió la fuerza necesaria para hacer pasar el carro. Puesto que se había determinado el coeficiente dinámico de fricción en deslizamiento, se pudo desprestigiar la fuerza inicial requerida para poner en movimiento el carro.
Resistencia al frotamiento como la mínima abrasión de tinta posible	La determinación de la resistencia al frotamiento se efectuó con una configuración de ensayo Quarant. Se utilizó como contrasustrato papel sin imprimir, para simular el frotamiento en una pila de papel. El ensayo de frotamiento se realizó con una carga de frotamiento de 0,48 N/cm ² , una velocidad de frotamiento de 15 cm/s y después de 50 pasadas. Se evaluó la intensidad del color transferido al contrapapel debido al frotamiento: ΔE diferencia de color según la norma DIN 6174
Resistencia al rayado	Para determinar la resistencia al rayado se aplicó el sistema de barniz a ensayar sobre una superficie de vidrio y se ensayó con una varilla para prueba de dureza de la firma Erichsen (TYP 318). La resistencia al rayado se determinó siguiendo la norma DIN ISO 1518 con la varilla para prueba de dureza y una punta de grabado según Bosch con un diámetro de 0,75 mm. La marca del rayado debe tener aproximadamente 10 mm de largo y dejar una marca clara en el barniz. Ajustando la tensión del resorte se pueden ejercer diferentes fuerzas sobre la superficie de barniz. Se determinó para una amplia variedad de formulaciones de barniz la fuerza máxima que no deja aún una marca clara en el barniz. La medición de la fuerza se realiza en escalones de 0,1 N.
Tacto	Se tocaron superficies de madera barnizada en una caja cerrada y se evaluaron por grados de acuerdo a sus cualidades sensoriales con las calificaciones A, B, C, donde A transmite una cualidad sensorial positiva y C una cualidad sensorial negativa.
Índice de acidez (SZ) [mg de KOH/g]	ISO 2114
Índice de saponificación (VZ) [mg de KOH/g]	ISO 3681
Punto de goteo (TP) [°C]	ISO 2176
Índice de penetración de aguja (NPZ) [mm^{-1}]	DIN 51579
Viscosidad (Vis) [mPa·s]	DIN 53019 determinada a 100 °C salvo que se indique otra cosa
Índice de hidroxilo (OHZ) [mg de KOH/g]	DGF M-IV 6
Índice de color de yodo (IFZ) [mg/100 ml]	DIN 6162
Análisis termogravimétrico (TGA) [% en peso]	DIN 51006 De 25 a 300 °C a 5 K/min, después 30 min a 300 °C. Medición de la pérdida de masa al alcanzar los 300 °C y transcurridos 30 min a 300 °C.

(continuación)

	Método
Índice de carbono renovable	El índice de carbono renovable (RCI) describe la proporción de átomos de carbono procedentes de materias primas renovables en un compuesto o mezcla orgánicos, y se calcula mediante la siguiente fórmula: $RCI (\%) = \frac{\sum_{i=1}^n (M_{total} * M_i * BCC_i * 12 / MW_i)}{\sum_{i=1}^n (M_{total} * M_i * BCC_i * 12 / MW_i) + \sum_{i=1}^n (M_{total} * M_i * FCC_i * 12 / MW_i)}$ - M_{total} = masa total del aditivo de cera micronizado - M_i = masa del i-ésimo componente del aditivo de cera micronizado (en %) - BCC_i = número de átomos de carbono con base bio del i-ésimo componente del aditivo de cera micronizado - FCC_i = número de átomos de carbono fósiles del i-ésimo componente del aditivo de cera micronizado - MW_i = masa molecular del i-ésimo componente del aditivo de cera micronizado Al calcular el RCI no se tienen en cuenta componentes inorgánicos ni agua.
Medida de la productividad	Para medir la productividad en el molino de laboratorio se determinó la productividad con la materia prima en condiciones constantes y en un tiempo definido, en este caso 30 minutos. Para ello se pesó en una balanza el micronizado obtenido y se anotó la productividad en gramos/hora. La productividad sirve aquí como indicadora de la facilidad de molienda de las materias primas/oxidados de cera de salvado de arroz empleados.

La molienda de los oxidados de cera de salvado de arroz se efectuó en el siguiente molino de chorro de aire:

Tabla 2: Molino de chorro de aire

Aparato:	Instalación multiproceso Hosokawa Alpine 100 AFG/50ZPS/50 AFP
Volumen de llenado:	aprox. 0,8 dm ³
Caudal de aire de molienda:	aprox. 80 m ³ /h
Diámetro del tamiz:	50 mm
Velocidad de giro del tamiz:	máx. 22000 min ⁻¹
Especificaciones del tamiz:	se emplea una corona de álabes con 8 piezas de álabe dispuestas en espiral

5

Los oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados, de acuerdo con la invención, tal como se enumeran en la tabla 3, se prepararon mediante molienda en el molino de chorro de aire presentado en la tabla 2.

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas de los oxidados de cera de salvado de arroz micronizados, de acuerdo con la invención (inv.), y de los mWA utilizados con fines comparativos (comp.).

Muestra	TP [°C]	SZ [mg de KOH/g]	VZ [mg de KOH/g]	OHC [mg de KOH/g]	IFZ [mg/100 ml]	Densidad [g/cm ³]	NPZ [mm-1]	d ₅₀ [μm] MG1	d ₉₀ [μm] MG1	d ₅₀ [μm] MG2	d ₉₀ [μm] MG2	Productividad [g/h] MG1 (8 gm)	Productividad [g/h] MG2 (12 μm)
nSZ (inv.)	78	19	89	5	12	0,98	1	8	14,6	12,4	24,7	1000	1916
mSZ (inv.)	77	52	113	4	3	0,99	3	7,5	19,3	11,9	23,4	1876	2462
hSZ (inv.)	76	128	168	5	1	1,00	3	7,4	13,3	11,9	21,4	1464	857
seifSZ (inv.)	108	15	79	12	n. d.	0,99	1	8,1	15,5	11,7	21,7	1594	984
Cera montana (comp.)	96	16	140	17	n. d.	1,01		8,9	15,7	11,2	23,1	n. d.	173
Cera de amida (comp.)	141,8	7,5	6	-	2,5	1,00	3	6,3	12,1	12,5	26,2	n. d.	n. d.
Podax BN-5 (comp.)	78,9	12,6	88	19	36,8		2	5,1	105	-	-	-	-
Kerry-RBW (comp.)	78	6,3	81,4	8,7	120	0,978	4	8,4	15,5	11,7	23,0	1583	1514

Tabla 4: mWA empleados, de acuerdo con la invención y que sirven como sustancias de comparación, y su caracterización

Muestra	Fabricante	Composición química	d ₅₀ [μm]	RCI [%]	polaridad
nSZ-MG1 (inv.)	Clariant Muster	oxidado de cera de salvado de arroz	8,0	100	baja
mSZ-MG1 (inv.)	Clariant Muster	oxidado de cera de salvado de arroz	7,5	100	media
hSZ-MG1 (inv.)	Clariant Muster	oxidado de cera de salvado de arroz	7,4	100	alta
seifSZ-MG1 (inv.)	Clariant Muster	oxidado de cera de salvado de arroz parcialmente saponificado	8,1	100	media
nSZ-MG2	Clariant Muster	oxidado de cera de salvado de arroz	12,4	100	baja
mSZ-MG2 (inv.)	Clariant Muster	oxidado de cera de salvado de arroz	11,9	100	media
hSZ-MG2 (inv.)	Clariant Muster	oxidado de cera de salvado de arroz	11,9	100	alta
seifSZ-MG2 (comp.)	Clariant Muster	oxidado de cera de salvado de arroz parcialmente saponificado	11,7	100	media
Montan-MG1 (comp.)	Clariant Int. Ltd	cera montana parcialmente saponificada (Ceridust 5551)	8,9	0	baja
Montan-MG2 (comp.)	Clariant Muster	cera montana parcialmente saponificada	11,2	0	baja
Amid-MG1 (comp.)	Clariant Int. Ltd	cera de amida, Ceridust 3910	6,3	94	baja
Amid-MG2 (comp.)	Clariant Int. Ltd	cera de amida, Licowax C Micropowder PM	11,3	94	baja
Podax-MG1 (comp.)	Shanghai Tongs Science & Technology Co., Ltd	Podax BN-5 Micronized Rice Bran	8	100	baja
Kerry-MG1 (comp.)	Yihai Kerry (Panjin) Oil & Grains Ind. Co., Ltd	cera de salvado de arroz bruta	8,4	100	baja
Kerry-MG2 (comp.)	Yihai Kerry (Panjin) Oil & Grains Ind. Co., Ltd	cera de salvado de arroz bruta	11,7	100	baja

Ensayos de la técnica de aplicación:

5 Ejemplo 1a: Tinta de impresión flexográfica 1

Componentes:

A)	Uni Q MB Blue 15.3 (12-111101-7.2260) (firma Siegwert)	20,0 % en peso
	Agua destilada	10,0 % en peso
B)	Viacryl SC 175 W 40 WAIP (firma Cytec)	35,0 % en peso
	Agua destilada	35,0 % en peso
		100,0 % en peso

Adición de mWA 0,5 % en peso/0,8 % en peso

Ensayo de frotamiento con 50 pasadas

Ejemplo 1b: Tinta de impresión flexográfica 2**Componentes:**

A)	HYDRO-X GLOSS Cyan sin cera (firma grupo Huber)	30,0 % en peso
B)	Viacryl SC 175 W 40 WAIP (firma Cytec)	20,0 % en peso
	Agua destilada	50,0 % en peso
		100,0 % en peso

Adición de mWA 0,5 % en peso/0,8 % en peso

Particularidad:

Ensayo de frotamiento con 100 pasadas

- 5 La resistencia básica al frotamiento de la tinta de impresión es mayor. Para apreciar diferencias, se incrementó el número de pasadas en el ensayo de frotamiento. Las restantes condiciones corresponden a las que rigen también para la tinta 1 de impresión flexográfica.

Preparación:

- 10 Se prepararon en cada caso los componentes A y B por dilución con agua destilada. Después se dispuso el componente A en un vaso de precipitados grande y se añadió lentamente el componente B, mientras se agitaba con un agitador de hélice. Se homogeneizó la mezcla con el agitador de hélice a 1200 r. p. m. durante al menos 30 minutos.

A la tinta de impresión básica así preparada se añadió el aditivo de cera micronizado en una concentración de 0,5 % en peso o de 0,8 % en peso. Los aditivos de cera micronizados se añadieron lentamente al Dissolver a 500 r. p. m. y después se incorporaron a la tinta de impresión a 2000 r. p. m. durante 20 minutos.

- 15 La impresión se efectuó transcurridas al menos 24 horas (sin espuma) mediante la aplicación en toda la superficie de una película húmeda de 6 µm de espesor sobre papel de calidad Algro Finess de 80 g/m². El ensayo de las tiras de impresión se efectuó tras un tiempo de secado de 48 horas.

Ensayo del aditivo de cera micronizado de acuerdo con la invención en una tinta acuosa de impresión flexográfica:

- 20 El efecto del aditivo de cera micronizado se cuantifica por el brillo, el coeficiente de fricción en deslizamiento y la resistencia al frotamiento de la formulación guía indicada más arriba. En las tintas de impresión flexográfica es deseable un elevado valor de brillo. Para el coeficiente de fricción en deslizamiento y la resistencia relativa al frotamiento, definida como abrasión de tinta, en las tintas de impresión flexográfica son deseables valores más bajos.

Tabla 5: Datos de la técnica de aplicación de las tintas de impresión flexográfica 1 y 2

Muestra empleada	Tinta utilizada	Cantidad empleada [% en peso]	Brillo 60° []	Coeficiente de fricción en deslizamiento (rel.) []	Resistencia al frotamiento (Δ E, rel.) []
nSZ-MG1 (inv. 1)	tinta de impresión flexográfica 1	0,5	40,7	0,16	3,30
		0,8	39,3	0,16	3,15
mSZ-MG1 (inv. 2)	tinta de impresión flexográfica 1	0,5	39,0	0,15	3,02
		0,8	37,8	0,15	3,11
hSZ-MG1 (inv. 3)	tinta de impresión flexográfica 1	0,5	40,0	0,14	2,88
		0,8	38,2	0,14	3,03
seifSZ-MG1 (inv. 4)	tinta de impresión flexográfica 1	0,5	40,1	0,15	3,11
		0,8	38,6	0,15	3,79
Montan-MG1 (comp. 1)	tinta de impresión flexográfica 1	0,5	35,4	0,16	3,26
		0,8	35,0	0,16	3,39
Amid-MG1 (comp. 2)	tinta de impresión flexográfica 1	0,5	36,0	0,16	3,30
		0,8	33,3	0,16	3,78

(continuación)

Muestra empleada	Tinta utilizada	Cantidad empleada [% en peso]	Brillo 60° []	Coefficiente de fricción en deslizamiento (rel.) []	Resistencia al frotamiento (ΔE , rel.) []
Kerry-MG1 (comp. 4)	tinta de impresión flexográfica 2	0,5	39,8	0,21	3,1
		0,8	37,7	0,19	3,1
nSZ-MG1 (inv. 5)	tinta de impresión flexográfica 2	0,5	35,1	0,17	4,5
		0,8	37,7	0,17	3,8
mSZ-MG1 (inv. 6)	tinta de impresión flexográfica 2	0,5	37,8	0,15	3,35
		0,8	35,6	0,16	2,82
hSZ-MG1 (inv. 7)	tinta de impresión flexográfica 2	0,5	38,0	0,16	3,1
		0,8	35,2	0,14	3,02
seifSZ-MG1 (inv. 8)	tinta de impresión flexográfica 2	0,5	39,7	0,17	3,3
		0,8	36,4	0,16	2,7
Podax-MG1 (comp. 3)	tinta de impresión flexográfica 2	0,5	35,6	0,15	3,2
		0,8	33,6	0,16	3,1
Montan-MG1	tinta de impresión flexográfica 2	0,5	37,4	0,18	3,14
		0,8	35,7	0,18	3,05

En comparación con la Montan-MG1 (comp. 1), la Amid-MG1 (comp. 2) y la Podax-MG1 (comp. 3), los ejemplos de acuerdo con la invención de la tabla 5 (inv. 1-4) muestran simultáneamente un brillo superior y un coeficiente de fricción en deslizamiento comparable o menor que el de las tintas de impresión flexográfica preparadas con las ceras de comparación.

De las figuras 1-4 se puede deducir que la polaridad creciente del oxidado de cera de salvado de arroz de acuerdo con la invención (tabla 5, inv. 1-8) en la serie de la polaridad más baja a la más alta (inv. 1, 5 < inv. 2, 6 < inv. 3, 7 ~ inv. 4, 8) tiene una influencia beneficiosa sobre la fricción en deslizamiento de la tinta de impresión flexográfica empleada. Además, el brillo deseado en una tinta de impresión flexográfica es mayor para todos los oxidados de cera de salvado de arroz de acuerdo con la invención que el de Podax-MG1 (comp. 3). Kerry-MG1 (comp. 4) muestra en la tinta de impresión flexográfica un brillo ligeramente mayor, pero alcanza valores significativamente peores en cuanto a fricción en deslizamiento, de modo que los oxidados de cera de salvado de arroz de acuerdo con la invención, en particular los que tienen mayor polaridad (inv. 3, inv. 4, inv. 7, inv. 8), presentan en la tinta de impresión flexográfica las mejores propiedades.

Ejemplo 2: Tinta de impresión offset

Componentes:

A) F&E-5004 Cyan tinta ecológica sin cera (firma Siegwark)	100 % en peso
B) Adición de mWA a la tinta offset básica	1,5 % en peso/3,0 % en peso

Se mezcló con el mWA la tinta offset básica y se homogeneizó en un Speedmixer a 3000 r. p. m. durante 5 minutos.

La impresión se efectuó en una instalación de impresión offset de laboratorio sobre papel offset, con una cantidad de aplicación de $10,0 \pm 0,5$ mg/m². La impresión se llevó a cabo tras un tiempo de secado de 48 horas en una cámara climatizada a 23 °C y una humedad de 50 %.

Ensayo del aditivo de cera micronizado de acuerdo con la invención en una tinta de impresión offset:

El efecto del aditivo de cera micronizado en tintas de impresión offset se cuantifica mediante el coeficiente de fricción en deslizamiento y la resistencia al frotamiento en la formulación guía indicada más arriba. Para el coeficiente de fricción en deslizamiento y la resistencia relativa al frotamiento, definida como abrasión de tinta, son deseables valores bajos. Por otra parte, el aditivo de cera micronizado influye en el brillo.

Tabla 6: Datos de la técnica de aplicación de una tinta de impresión offset

Muestra empleada	Cantidad empleada [% en peso]	Brillo 60° []	Coefficiente de fricción en deslizamiento (rel.) []	Resistencia al frotamiento (ΔE , rel.) []
nSZ-MG1 (inv. 9)	1,5	40	0,39	5,31
	3,0	29,8	0,36	3,36
mSZ-MG1 (inv. 10)	1,5	39,8	0,54	3,86
	3,0	41,5	0,25	4,44
seifSZ-MG1 (inv. 11)	1,5	35,8	0,37	4,51
	3,0	41,8	0,34	4,12
Montan-MG1 (comp. 5)	1,5	43,1	0,57	13,40
	3,0	45,6	0,30	8,52
Amid-MG1 (comp. 6)	1,5	44,4	0,54	15,06
	3,0	44,2	0,3	14,51

En comparación con la Montan-MG1 (comp. 5) o la Amid-MG1 (comp. 6), los ejemplos de acuerdo con la invención (inv. 9/10/11) de la tabla 6 muestran simultáneamente un brillo reducido, un reducido coeficiente relativo de fricción en deslizamiento y una mejor resistencia al frotamiento (menor abrasión de tinta) de la tinta de impresión offset preparada.

De la figura 5 se puede deducir que cuando se utilizan ceras de salvado de arroz de acuerdo con la invención se reduce significativamente la abrasión de tinta en comparación con la Montan-MG1 o la Amid-MG1 y, por tanto, se consigue una protección mejorada de la tinta de impresión contra el frotamiento sobre la superficie del papel.

Tabla 7: Datos de la técnica de aplicación de una tinta de impresión offset

Muestra empleada	Cantidad empleada [% en peso]	Brillo 60° []	Coefficiente de fricción en deslizamiento (rel.) []	Resistencia al frotamiento (ΔE , rel.) []
Kerry-MG1 (comp. 7)	1,5	43,6	0,24	3,0
	3,0	38,4	0,17	2,5
nSZ-MG1 (inv. 12)	1,5	40,7	0,30	3,1
	3,0	39,7	0,21	2,5
mSZ-MG1 (inv. 13)	1,5	43,8	0,28	3,8
	3,0	42,0	0,23	3,3
hSZ-MG1 (inv. 14)	1,5	45,4	0,29	4,8
	3,0	43,7	0,29	2,7
seifSZ-MG1 (inv. 15)	1,5	43,4	0,3	7,8
	3,0	39,6	0,18	3,4
Podax-MG1 (comp. 8)	1,5	44,9	0,29	5,8
	3,0	38,5	0,16	2,5

La figura 6 muestra la comparación de las ceras de salvado de arroz micronizadas disponibles en el mercado (comp. 7 y 8) y las ceras de salvado de arroz de acuerdo con la invención. Se puede observar que los oxidados de cera de salvado de arroz de acuerdo con la invención menos polares (inv. 12-13) muestran, incluso en el caso de una adición relativamente baja de 1,5 % en peso de mWA, una muy buena resistencia al frotamiento (baja abrasión de tinta), que con Podax-MG1 (comp. 8) solamente se puede lograr en el caso de una cantidad de adición de 3 % en peso. Esto muestra que un rango de polaridad más bajo es particularmente adecuado en las tintas de impresión offset apolares.

Con ello se obtiene una cierta ventaja de peso y coste en la tinta de impresión offset, en particular para los oxidados de cera de salvado de arroz menos polares.

Los oxidados de cera de salvado de arroz de acuerdo con la invención se caracterizan además por su color especialmente

claro (véase IFZ, tabla 3). La cera de salvado de arroz de Kerry (comp. 7) es significativamente más oscura.

Ejemplo 3: Barniz PUR 1-K acuoso

Componentes:

a) Bayhidrol UH 2342	91,0 % en peso
b) Agua desmineralizada	3,1 % en peso
c) Éter dimetílico de dipropilenglicol	3,1 % en peso
d) BYK 028	0,8 % en peso
e) BYK 347	0,5 % en peso
f) Schwego Pur 6750 al 5 % en agua	1,5 % en peso
	100,0 % en peso
Adición de mWA	2,0/4,0 % en peso

- 5 Para preparar el barniz se mezclaron en un agitador de hélice los componentes a) a f), en el orden indicado. El tiempo de agitación fue de al menos 20 minutos a 1000 r. p. m., aproximadamente.

Al barniz así obtenido se le añadió, en un Dissolver a 500 r. p. m., aditivo de cera micronizado en una concentración de 2 % o de 4 %. El aditivo de cera micronizado se incorporó en un Dissolver a 2000 r. p. m. durante 20 minutos.

- 10 Para preparar las muestras, se aplicaron con rasqueta sobre placas de vidrio películas húmedas de 60 µm. Las probetas para el ensayo del tacto se prepararon mediante una aplicación con brocha en tres manos (en direcciones cruzadas), con lijado intermedio, sobre paneles de madera maciza sin tratar.

El ensayo se llevó a cabo transcurridas 48 horas en una cámara climatizada a 23 °C y una humedad de 50 %.

Ensayo del aditivo de cera micronizado de acuerdo con la invención en un barniz PUR monocomponente acuoso:

- 15 El efecto del aditivo de cera micronizado se cuantifica mediante el coeficiente de fricción en deslizamiento y la resistencia al frotamiento en la formulación guía indicada más arriba, utilizando dos grados de molienda diferentes. En barnices PUR 1-K son deseables valores bajos para los coeficientes de fricción en deslizamiento. En cuanto a la resistencia al rayado, en barnices PUR 1-K son deseables valores elevados. Además, el mWA influye en el brillo del barniz PUR 1-K.

- 20 **Ejemplo 3a: Barniz PUR 1-K, mWA con d₅₀ de aprox. 12 µm**

Tabla 8: Barniz PUR 1-K, mWA con d₅₀ de aprox. 12 µm

Muestra empleada	Cantidad empleada [% en peso]	Brillo 60° []	Coeficiente de fricción en deslizamiento (rel.) []	Resistencia al rayado [N]	Tacto []
nSZ-MG2 (inv. 16)	2,0	73,5	0,45	0,5	A
	4,0	37,1	0,42	0,5	A
mSZ-MG2 (inv. 17)	2,0	66,2	0,44	0,6	A
	4,0	29,9	0,41	0,6	A
hSZ-MG2 (inv. 18)	2,0	68,4	0,41	0,5	A
	4,0	32,7	0,38	0,5	A
seifSZ-MG2 (inv. 19)	2,0	63,5	0,40	0,5	A
	4,0	30,7	0,38	0,5	A
Montan-MG2 (comp. 9)	2,0	72,0	0,45	0,5	B
	4,0	38,3	0,43	0,5	B
Amida-MG2 (comp. 10)	2,0	71,4	0,47	0,4	C
	4,0	32,8	0,47	0,5	C

Los ejemplos de acuerdo con la invención (inv. 16-19) de la tabla 8 muestran un bajo coeficiente de fricción en deslizamiento y una elevada resistencia al rayado en comparación con las sustancias de comparación (comp. 9 y 10). Además, los ejemplos de acuerdo con la invención influyen sobre el brillo del barniz PUR 1-K.

- 5 Por otra parte, con los ejemplos de acuerdo con la invención se consiguió una mejora en la sensación táctil en comparación con las sustancias de comparación. Esto se refleja en una sensación de superficie más suave y seca, que en la prueba a ciegas se clasificó como agradablemente suave.

Ejemplo 3b: Barniz PUR 1-K, mWA con d_{50} de aprox. 8 μm

Tabla 9: Barniz PUR 1-K, mWA con d_{50} de aproximadamente 8 μm

Muestra empleada	Cantidad empleada [% en peso]	Brillo 60° [°]	Coeficiente de fricción en deslizamiento (rel.) [°]	Resistencia al rayado [N]	Tacto [°]
Kerry-MG1 (comp. 11)	2,0	55,4	0,4	1,05	B
	4,0	26,9	0,38	0,8	B
nSZ-MG1 (inv. 20)	2,0	59,4	0,4	0,7	A
	4,0	29,8	0,38	0,7	A
mSZ-MG1 (inv. 21)	2,0	52,2	0,36	0,6	A
	4,0	26	0,35	0,65	A
hSZ-MG1 (inv. 22)	2,0	55,3	0,39	0,7	A
	4,0	26,7	0,35	0,7	A
seifSZ-MG1 (inv. 23)	2,0	55,2	0,36	0,5	A
	4,0	24,4	0,35	0,75	A
Montan-MG1 (comp. 12)	2,0	58,7	0,39	0,5	B
	4,0	25,9	0,35	0,6	B
Podax-MG1 (comp. 13)	2,0	60,4	0,38	0,6	B
	4,0	30,3	0,35	0,65	B

- 10 También se evaluaron gráficamente los datos de aplicación.

Las figuras 7 y 8 muestran los coeficientes de fricción en deslizamiento de dos preparaciones de barniz PUR 1-K después añadir varios aditivos de cera micronizados con grados de molienda diferentes.

- 15 Se representa la fricción en deslizamiento para dos grados de molienda diferentes. Resulta que los oxidados de cera de salvado de arroz polares mSZ, hSZ y seifSZ en el barniz PUR 1-K acuoso reducen la fricción en deslizamiento en comparación con Montan-MG2 (comp. 9), Amid-MG2 (comp. 10), así como en comparación con Kerry-MG1 (comp. 11) y Podax-MG1 (comp. 13).

Las figuras 9 y 10 describen el efecto de matificado y la resistencia al rayado de dos preparaciones de barniz PUR 1-K tras añadir diversos aditivos de cera micronizados con grados de molienda diferentes.

- 20 La figura 9 muestra que los sistemas de acuerdo con la invención matifican ligeramente mejor que Podax-MG1, siempre que se empleen con tamaños de partículas en torno a 8 μm . Además, especialmente los oxidados de cera de salvado de arroz polares confieren al barniz PUR 1-K una elevada resistencia al rayado, que ciertamente no se acerca a la resistencia al rayado de Kerry-MG1 (figura 10), pero en lugar de ello ofrece la ventaja de un color significativamente más claro (véase IFZ, tabla 3) en comparación con lo que ofrece Kerry-MG1. Esta ventaja puede tener una importancia crucial en aplicaciones de barniz incoloras, para evitar que el barniz tome color.

- 25 En la prueba a ciegas sensorial realizada se encontró una sensación táctil ligeramente mejor de los sistemas de acuerdo con la invención en comparación con los productos de comparación. La sensación táctil fue algo más suave y seca al tacto.

Ejemplo 4: Barniz PUR 2-K que contiene disolvente**1.º componente**

i)	Desmophen 1300 / al 75 % en xileno	32,0 % en peso
ii)	Walsroder Nitrocellulose E 510 en 20 % ESO	1,5 % en peso
iii)	Acronal 4 L al 10 % en acetato de etilo	0,2 % en peso
iv)	Baysilone OL 17 al 10 % en xileno	0,2 % en peso
v)	Acetato de etilo	10,4 % en peso
vi)	Acetato de n-butilo	11,0 % en peso
viii)	Acetato de metoxipropilo	10,8 % en peso
viii)	Xileno	8,9 % en peso
		75,0 % en peso

2.º componente

i)	Desmodur IL BA	14,2 % en peso
ii)	Desmodur L 75	9,4 % en peso
iii)	Xileno	1,4 % en peso
		25,0 % en peso

Adición de mWA al barniz básico 2,0 % en peso/4,0 % en peso

5

El barniz se preparó utilizando un agitador de hélice, en el orden mostrado.

En un recipiente adecuado, dotado de un agitador de hélice, se homogeneizaron durante varias horas los integrantes del primer componente (hasta que se disolvió la nitrocelulosa) a aprox. 1000 r. p. m. En un recipiente adecuado se homogeneizaron por separado los componentes del segundo componente, con agitación manual. Se desgasificó en un baño de ultrasonidos el barniz. La preparación del barniz se efectuó mezclando manualmente los componentes 1 y 2, justo antes de aplicar el barniz sobre los sustratos.

10

Se añadió previamente el aditivo de cera micronizado al componente 1 (a 500 r. p. m.) y se incorporó en un Dissolver a 2000 r. p. m. durante 20 minutos.

15

Para preparar las muestras, se aplicaron con rasqueta sobre placas de vidrio películas húmedas de 60 µm. Las probetas para la comprobación del tacto se prepararon mediante aplicación con brocha en tres manos (en direcciones cruzadas), con lijado intermedio, sobre paneles de madera maciza sin tratar.

El ensayo se llevó a cabo tras un tiempo de secado de 48 horas en una cámara climatizada a 23 °C y una humedad de 50 %.

Ensayo en un barniz PUR bicomponente que contiene disolvente:

20

El efecto del mWA se cuantifica por el brillo, el coeficiente de fricción en deslizamiento y la resistencia al frotamiento en la formulación guía indicada más arriba. Para el rendimiento de brillo y los coeficientes de fricción en deslizamiento son deseables valores relativamente bajos en barnices PUR 2-K. Para la resistencia al rayado, en barnices PUR 2-K son deseables valores elevados.

Tabla 10: Ensayos de aplicación de barniz PUR 2-K, mWA

Muestra empleada	Cantidad empleada [% en peso]	Brillo 60° []	Coeficiente de fricción en deslizamiento (rel.) []	Resistencia al rayado [N]	Tacto []
Kerry-MG1 (comp. 14)	2,0	65,2	0,36	2,2	B
	4,0	32,3	0,34	2,45	B
nSZ-MG1 (inv. 24)	2,0	72,8	0,35	2,1	A
	4,0	38,3	0,34	2,45	A
mSZ-MG1 (inv. 25)	2,0	67,4	0,36	1,7	A

(continuación)

Muestra empleada	Cantidad empleada [% en peso]	Brillo 60° []	Coeficiente de fricción en deslizamiento (rel.) []	Resistencia al rayado [N]	Tacto []
	4,0	36,1	0,34	1,9	A
hSZ-MG1 (inv. 26)	2,0	59,3	0,34	2,0	A
	4,0	30,6	0,32	2,15	A
seifSZ-MG1 (inv. 27)	2,0	62,5	0,36	2,05	A
	4,0	28,9	0,32	2,55	A
Montan-MG1 (comp. 15)	2,0	61,9	0,33	2,05	C
	4,0	30	0,32	2,4	C
Podax-MG1 (comp. 16)	2,0	84,6	0,32	1,9	B
	4,0	49,1	0,32	1,7	B
Kerry-MG2 (comp. 17)	2,0	69,1	0,39	2,8	B
	4,0	32,1	0,37	3,0	B
nSZ-MG2 (inv. 28)	2,0	73,3	0,4	2,8	A
	4,0	36,6	0,38	3,0	A
mSZ-MG2 (inv. 29)	2,0	70	0,38	2,65	A
	4,0	36,7	0,39	3,1	A
hSZ-MG2 (inv. 30)	2,0	65,4	0,36	2,45	A
	4,0	31,2	0,35	2,9	A
seifSZ-MG2 (inv. 31)	2,0	64,9	0,36	0,85	A
	4,0	33,3	0,34	1,85	A
Montan-MG2 (comp. 18)	2,0	71,9	0,38	2,35	C
	4,0	37,6	0,4	2,65	C

Los ejemplos de acuerdo con la invención (inv. 24-31) de la tabla 10 muestran, en comparación con las sustancias de comparación (comp. 14-18), un menor brillo o un efecto de matificado con, al mismo tiempo, un coeficiente simultáneamente bajo de fricción en deslizamiento, alta resistencia al rayado y el tacto agradable que es importante para barnices para madera.

Por otra parte, se evaluaron gráficamente los ensayos de aplicación.

La figura 11 muestra que los barnices PUR 2-K mezclados a los que se han añadido los oxidados de cera de salvado de arroz de acuerdo con la invención presentan un brillo menor que los barnices a los que se ha añadido Podax-MG1, y que Podax-MG1 tiene un efecto de matificado menos intenso que el resto de los mWA.

En las figuras 11 a 13, que representan gráficamente el brillo, la fricción en deslizamiento y la resistencia al rayado de los barnices PUR 2-K a los que se han añadido diversos aditivos de cera, se puede observar que Kerry-MG1 y Kerry-MG2 matifican algo más intensamente que los oxidados de cera de salvado de arroz de acuerdo con la invención, y también son comparables en cuanto a resistencia al rayado con las ceras de salvado de arroz apolares nSZ-MG1 o nSZ-MG2 (figuras 12 y 13), pero de la figura 12 se deduce que tienen una fricción en deslizamiento ligeramente peor, debido al mayor coeficiente de fricción en deslizamiento. Además, Kerry-MG1 y Kerry-MG2 son significativamente más oscuros (se caracterizan por un número de color de yodo significativamente mayor, véase la figura 14), de modo que los oxidados de cera de salvado de arroz apolares en el barniz PUR 2-K apolar, basado en disolvente, presentan la mejor combinación de propiedades deseables.

REIVINDICACIONES

1. Oxidados de cera de salvado de arroz para aditivos de cera, donde estos han sido opcionalmente derivatizados mediante un procedimiento seleccionado del grupo que comprende hidrólisis, alcoholólisis, esterificación, amidación, saponificación, etoxilación, formación de anhídrido y descarboxilación,
5 caracterizados por que tienen un tamaño de partícula medio en volumen d_{50} entre 1-50 μm , medido según la norma ISO 13320-1, y caracterizados por que presentan un índice de acidez entre 15 y 140 mg de KOH/g, medido según la norma ISO 2114.
2. Oxidados de cera de salvado de arroz según la reivindicación 1, caracterizados por que tienen un tamaño de partícula medio en volumen d_{50} , medido según la norma ISO 13320-1, entre 5-15 μm , preferiblemente entre 7,0-13,0 μm y de
10 manera particularmente preferible entre 7,0-9,5 μm .
3. Oxidados de cera de salvado de arroz según la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que la derivatización es una saponificación.
4. Oxidados de cera de salvado de arroz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que presentan un índice de acidez entre 15 y 80 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible entre 25 y 60 mg
15 de KOH/g, medido según la norma ISO 2114.
5. Oxidados de cera de salvado de arroz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que presentan un índice de saponificación entre 30 y 185 mg de KOH/g, preferiblemente entre 50 y 130 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible entre 60 y 110 mg de KOH/g, medido según la norma ISO 3681.
6. Oxidados de cera de salvado de arroz según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que
20 presentan un punto de goteo entre 70 y 110 °C, medido según la norma ISO 2176.
7. Oxidados de cera de salvado de arroz según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que han sido preparados con ácido cromosulfúrico, preferiblemente con una mezcla de trióxido de cromo y ácido sulfúrico.
8. Aditivo de cera micronizado para sistemas de tintas de impresión y de barniz, que comprende uno o varios oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados, según una o varias de las reivindicaciones 1-7.
- 25 9. Aditivo de cera micronizado según la reivindicación 8, caracterizado por que el uno o varios oxidados de cera de salvado de arroz opcionalmente derivatizados están contenidos en una cantidad de 40-100 % en peso, referida a la masa total del aditivo de cera.
10. Aditivo de cera micronizado según una o varias de las reivindicaciones 8-9, caracterizado por que el aditivo de cera micronizado tiene un índice de carbono renovable (RCI) de 80-100 %.
- 30 11. Procedimiento para preparar oxidados de cera de salvado de arroz según una de las reivindicaciones 1-7 o un aditivo de cera micronizado según una de las reivindicaciones 8-10, caracterizado por que los componentes contenidos se muelen juntos en un molino hasta un tamaño de partícula medio en volumen d_{50} entre 1 y 50 μm , medido según la norma ISO 13320-1.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el molino es un molino de placas de impacto o un molino de chorro de aire, preferiblemente un molino de chorro de aire.
13. Uso de un aditivo de cera micronizado según una de las reivindicaciones 8-10 para tintas de impresión, revestimientos y barnices.
14. Uso según la reivindicación 13, caracterizado por que
40 - las tintas de impresión son una tinta de impresión offset o una tinta de impresión flexográfica, preferiblemente una tinta de impresión offset basada en aceite o una tinta de impresión flexográfica basada en agua, o
- los barnices son un barniz en polvo o un barniz para madera o un sistema de barniz PUR 1 K o un sistema de barniz PUR 2 K, preferiblemente un sistema de barniz PUR 1 K basado en agua o un sistema de barniz PUR 2
45 K basado en agua, de manera muy particularmente preferible un sistema de barniz PUR 2 K basado en agua.
15. Uso según una o varias de las reivindicaciones 13-14, caracterizado por que el aditivo de cera micronizado se utiliza en una cantidad de 0,1-10,0 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,2-4,0 % en peso, referido a la masa total de la tinta de impresión, del revestimiento o del barniz.
- 50 16. Uso según una o varias de las reivindicaciones 13-15, caracterizado por que el aditivo de cera micronizado se añade directamente o como dispersión a la tinta de impresión, al revestimiento o al barniz.
17. Uso según una o varias de las reivindicaciones 13-16, caracterizado por que se prepara una dispersión de un dispersante con los aditivos de cera micronizados u oxidados de cera de salvado de arroz micronizados, que se añade

luego a la tinta de impresión, al revestimiento o al barniz.

18. Uso del aditivo de cera micronizado según una de las reivindicaciones 8-10 como - auxiliar desgasificante, nivelador, deslizante y/o dispersante para materiales sintéticos, o – aditivo o hidrofobizante en preparaciones fitosanitarias.

Fig. 1: Brillo [] de la tinta de impresión flexográfica 1 cuando se utilizan los micronizados ensayados

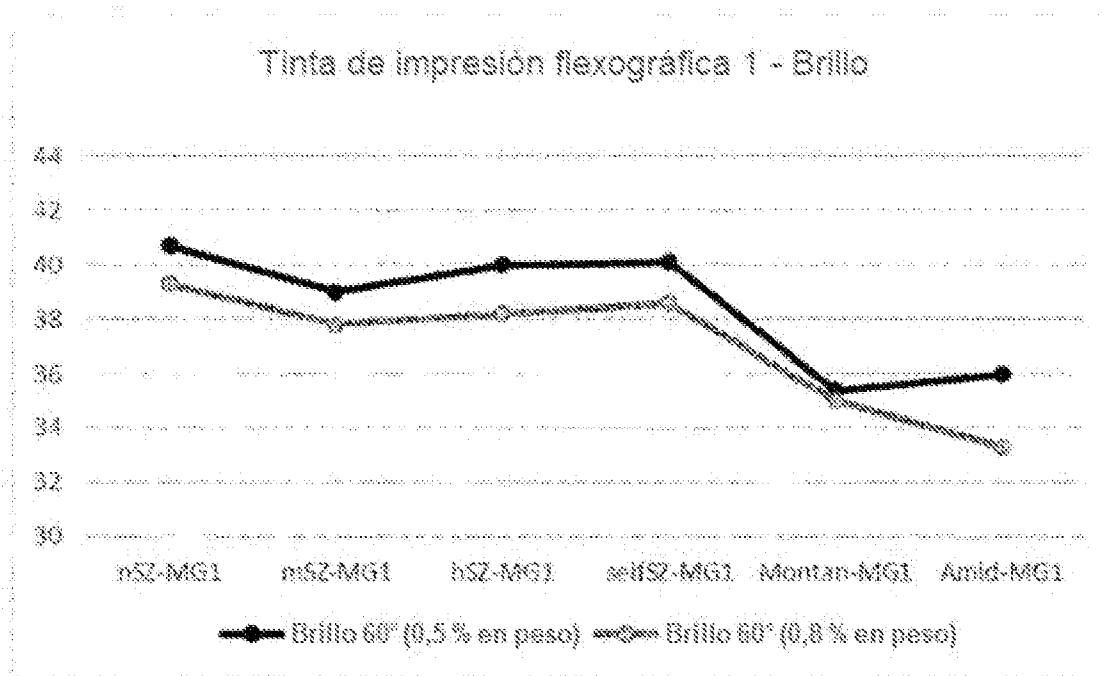


Fig. 2: Brillo [] de la tinta de impresión flexográfica 2 cuando se utilizan los mWA ensayados

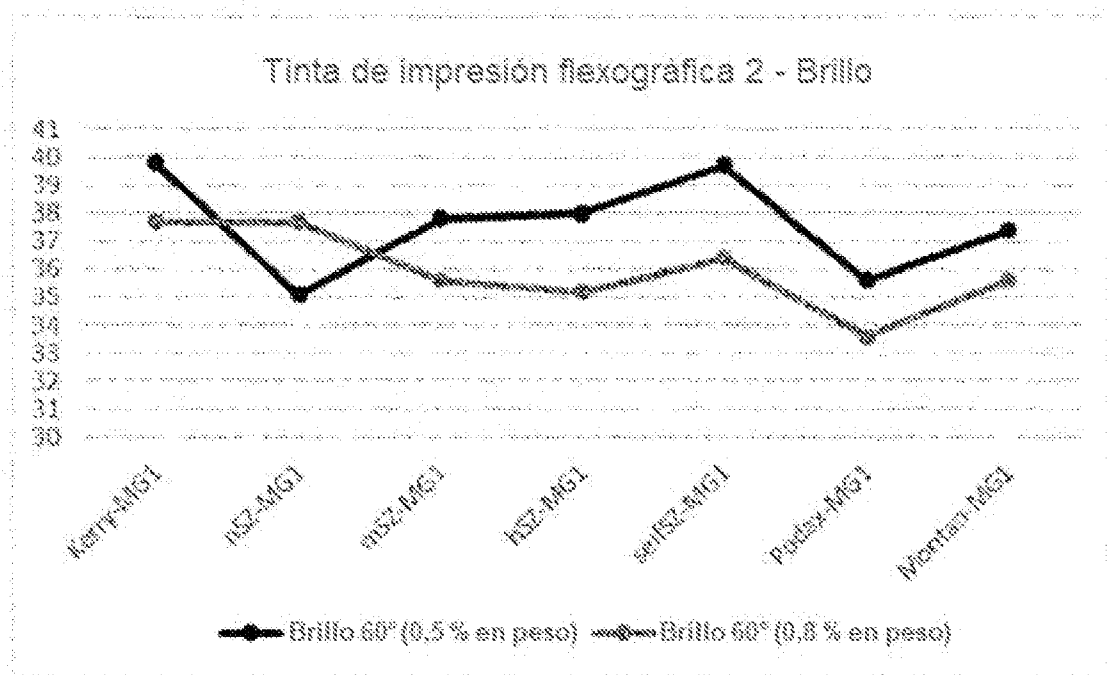
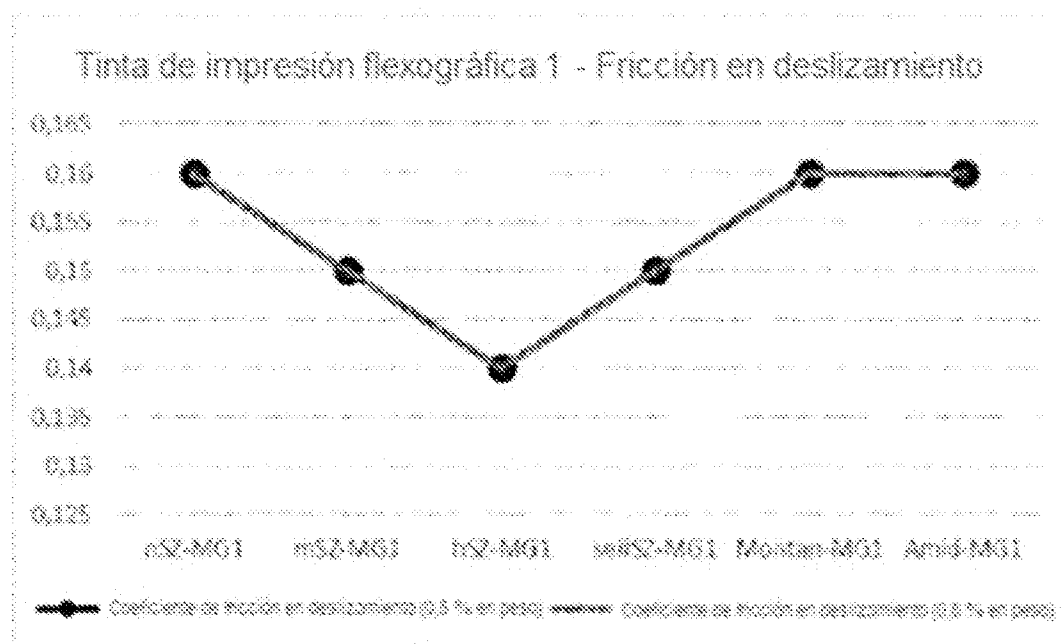


Fig. 3: Fricción en deslizamiento [] de la tinta de impresión flexográfica 1 cuando se utilizan los mWA ensayados



(Los coeficientes de fricción en deslizamiento de las tintas que contienen 0,5 % en peso son idénticos a los de las tintas con 0,8 % en peso de micronizado, de modo que las curvas se superponen)

Fig. 4: Fricción en deslizamiento [] de la tinta de impresión flexográfica 2 cuando se utilizan los mWA ensayados

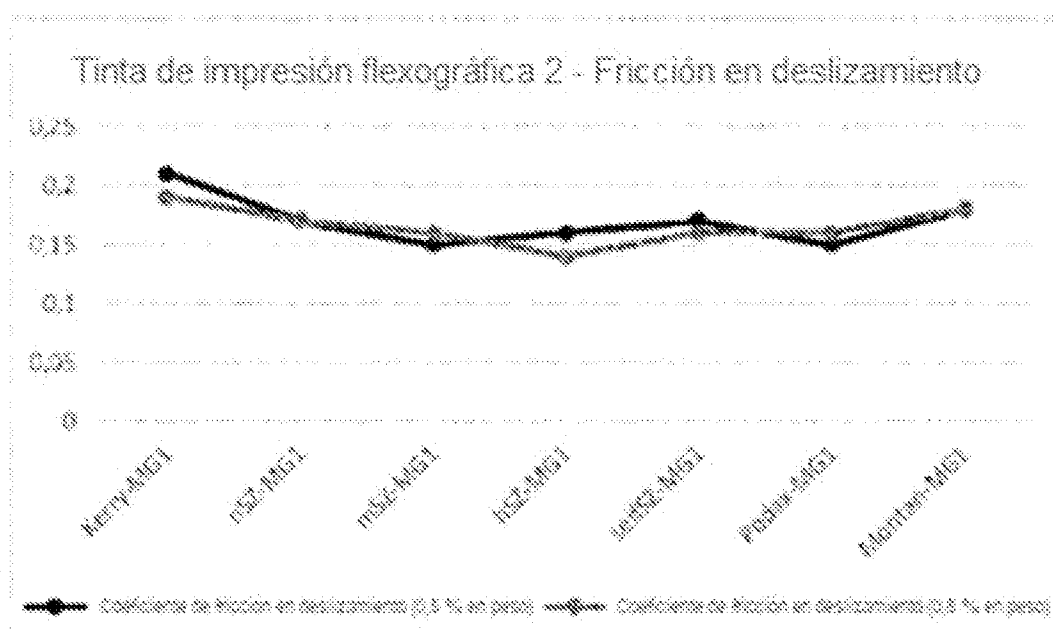


Fig. 5: Resistencia al frotamiento [] (baja abrasión de tinta) de una tinta de impresión offset tras añadir diversos mWA

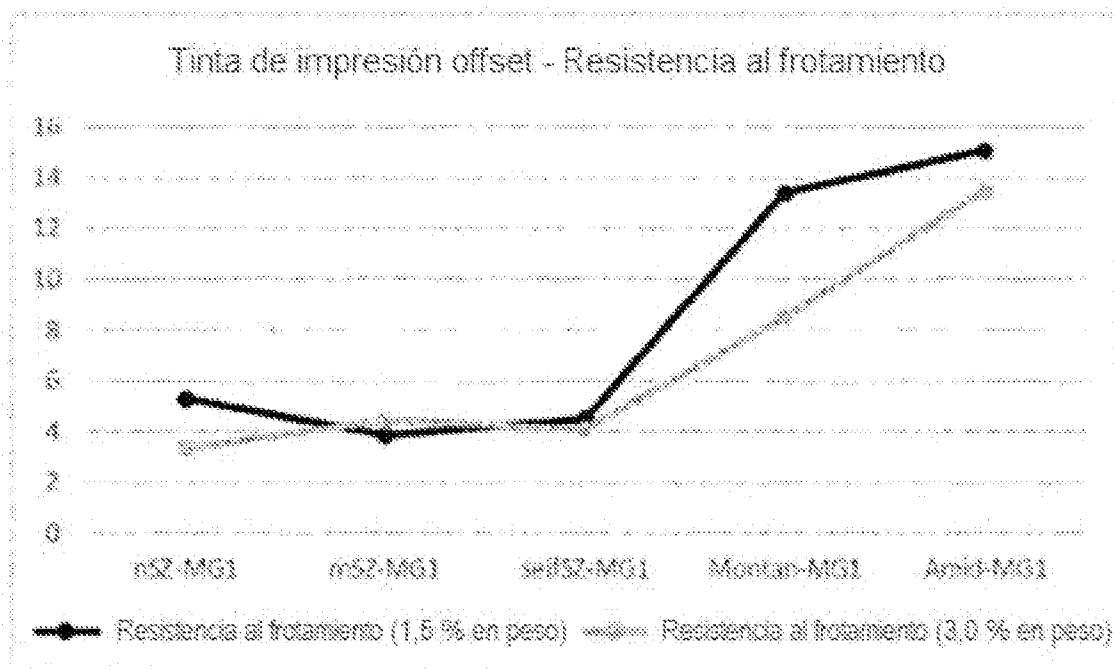


Fig. 6: Resistencia al frotamiento [] (baja abrasión de tinta) de una tinta de impresión offset tras añadir diversos mWA

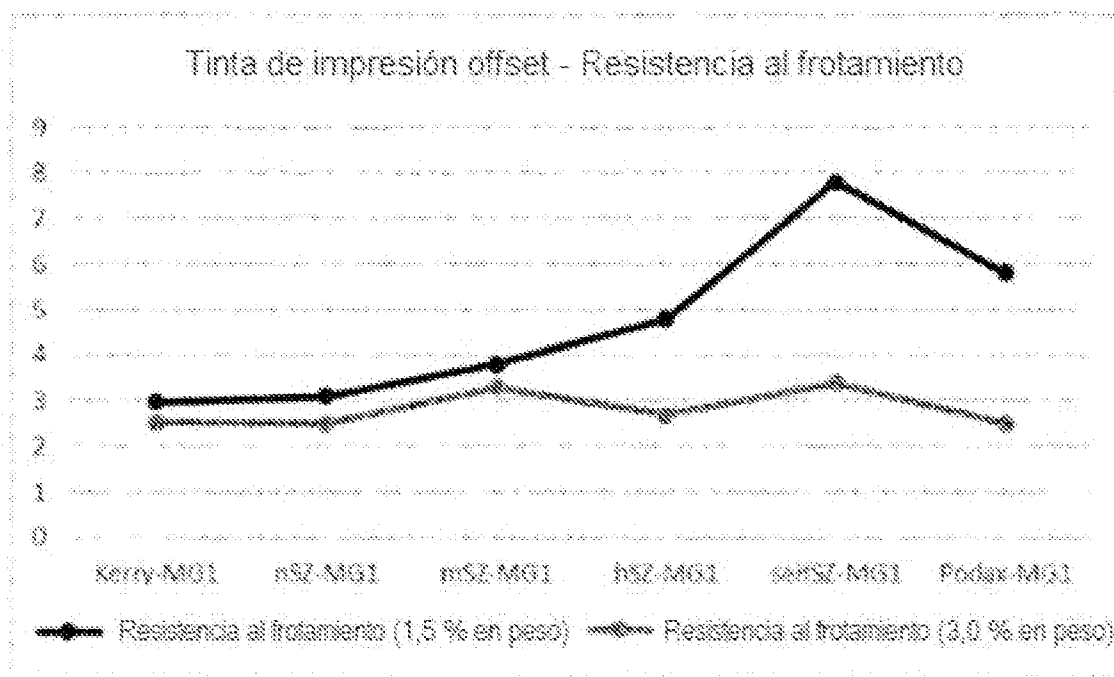


Fig. 7: Fricción en deslizamiento [] del barniz PUR 1-K cuando se utilizan los mWA ensayados, con un tamaño de partícula de 12 μm

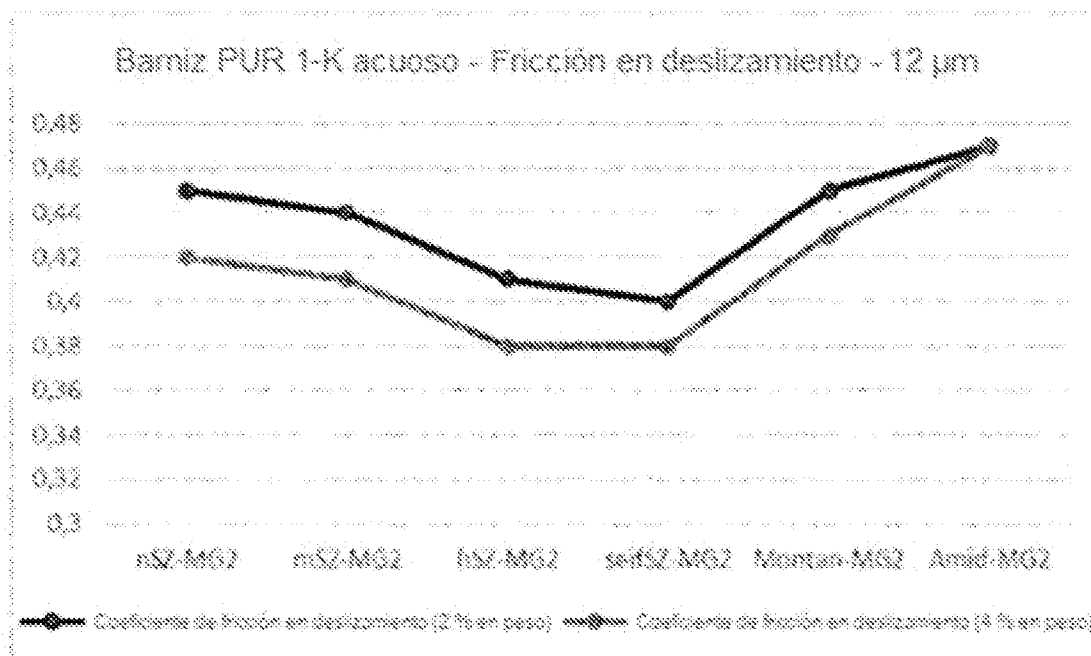


Fig. 8: Fricción en deslizamiento [] del barniz PUR 1-K cuando se utilizan los mWA ensayados, con un tamaño de partícula de 8 μm

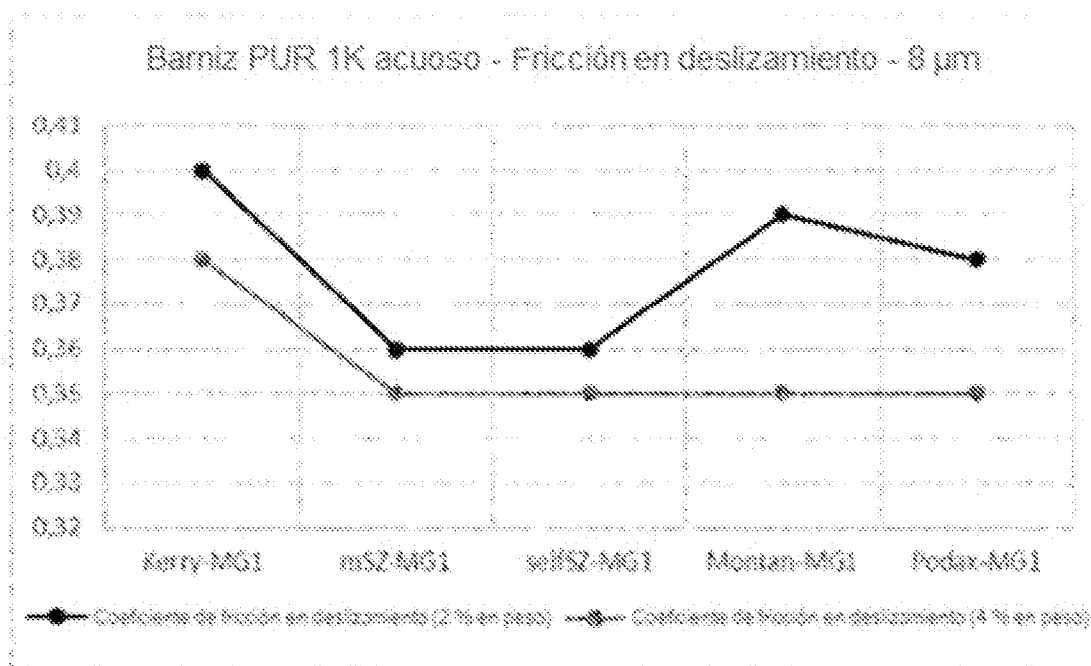


Fig. 9: Efecto matificante [] en el barniz PUR 1-K (caracterizado por un reducido valor de brillo)

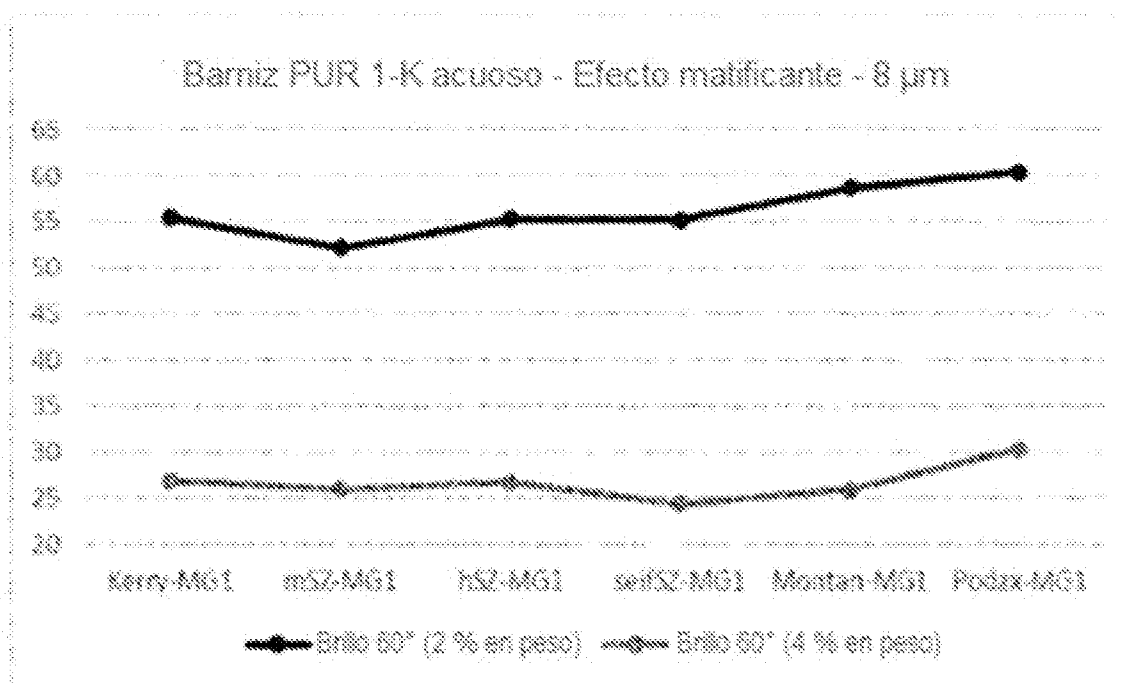


Fig. 10: Resistencia al rayado [N] del barniz PUR 1-K (caracterizado por un elevado valor de medida)

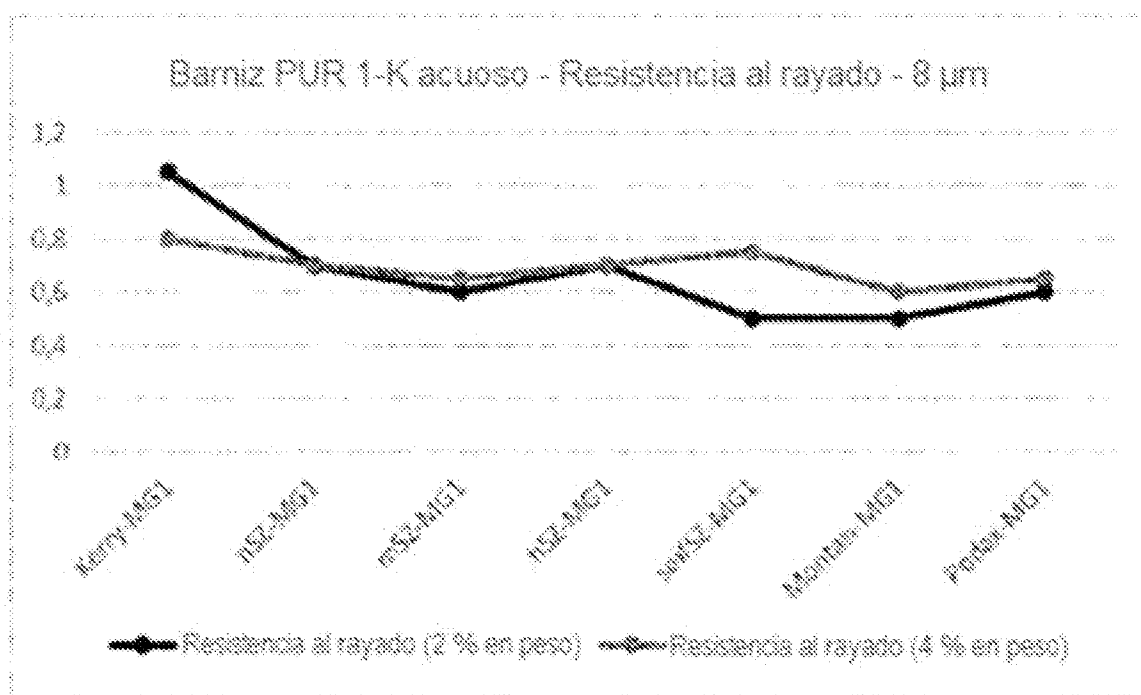


Fig. 11: Efecto matificante [] en el barniz PUR 2-K (caracterizado por un reducido valor de brillo)

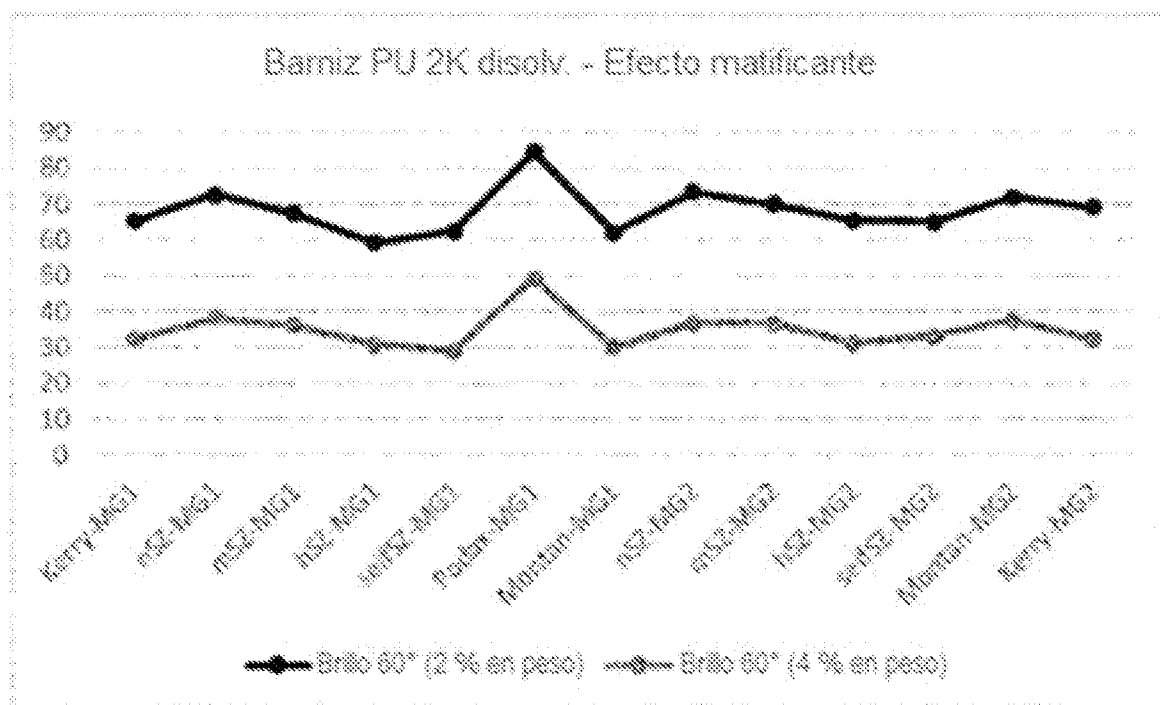


Fig. 12: Fricción en deslizamiento [] del barniz PUR 2-K (caracterizado por un reducido coeficiente de fricción en deslizamiento)

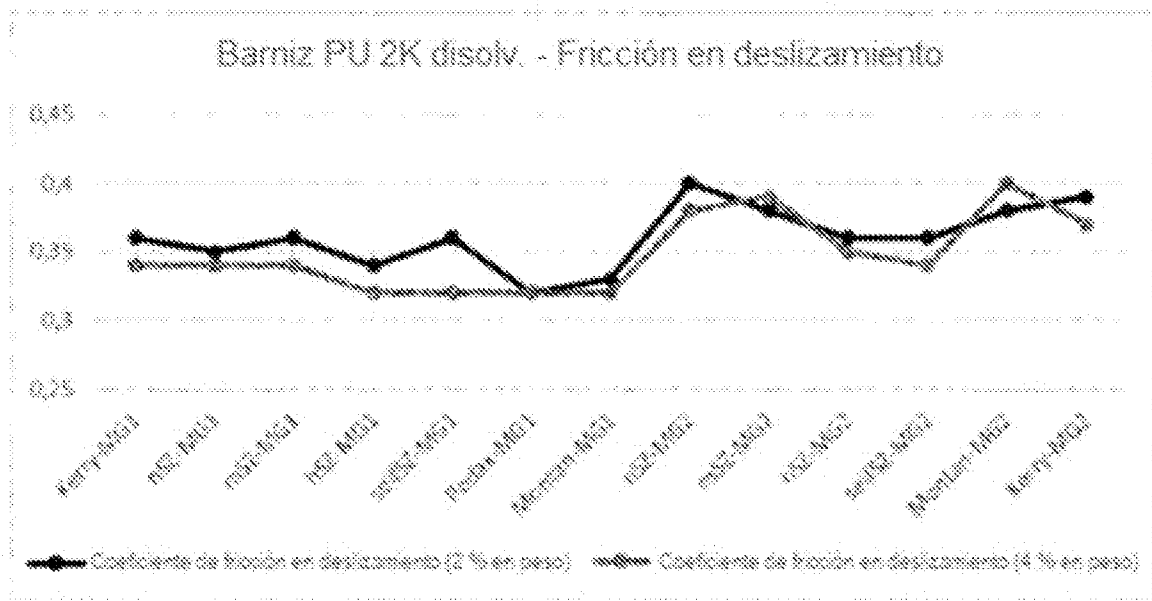


Fig. 13: Resistencia al rayado [N] del barniz PUR 2-K (caracterizado por un elevado valor de medida)

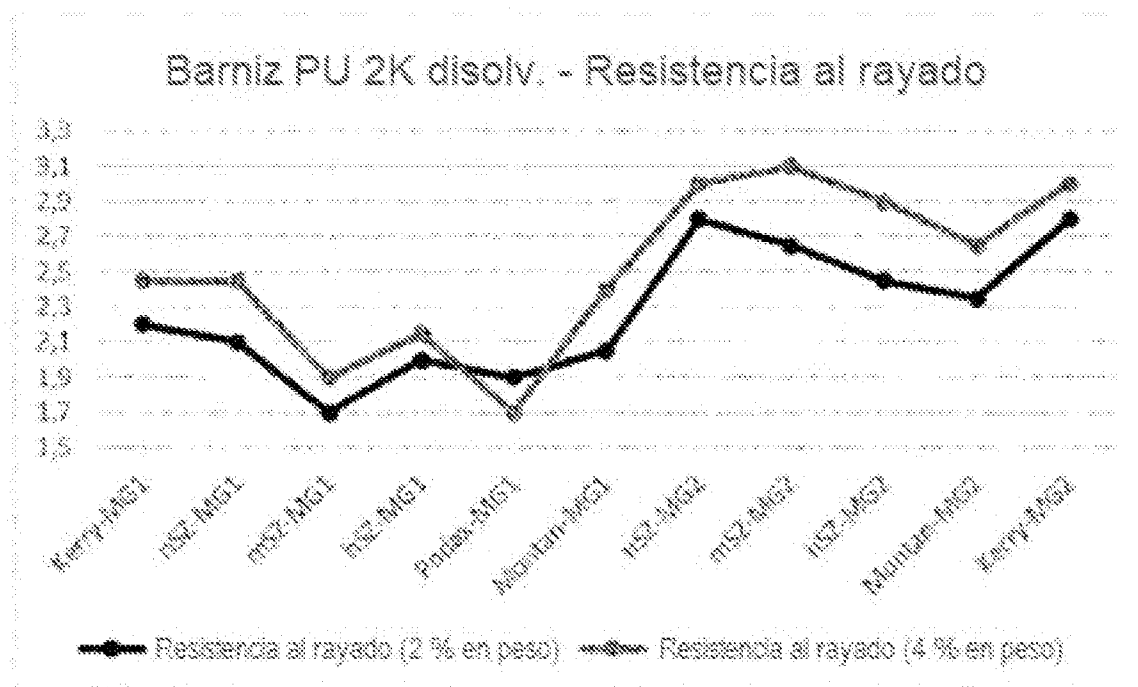


Fig. 14: Índice de color de yodo [mg/100 ml] del aditivo de cera micronizado utilizado (valores bajos caracterizan un color claro)

