

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: **ES 2 090 215**

⑤① Int. Cl.⁶: C09C 3/12

C09C 1/36

C08K 9/06

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **91120995.5**

⑧⑥ Fecha de presentación : **06.12.91**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 492 223**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.92**

⑤④ Título: **Pigmentos silanizados y su empleo para inhibir el amarilleado de materiales sintéticos pigmentados.**

③⑩ Prioridad: **22.12.90 DE 40 41 663**

⑦③ Titular/es: **Merck Patent GmbH
Postfach, Frankfurter Strasse 250
D-64271 Darmstadt, DE**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.10.96

⑦② Inventor/es: **Dietz, Johann;
Kieser, Manfred y
Iwasa, Kazuhisa**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.10.96

⑦④ Agente: **Hernández Covarrubias, Arturo**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Pigmentos silanizados y su empleo para inhibir el amarilleado de materiales sintéticos pigmentados.

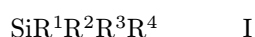
La invención se refiere a pigmentos silanizados, al empleo de los pigmentos silanizados para inhibir el amarilleado de materiales sintéticos así como a sistemas de materiales sintéticos.

Los materiales sintéticos, empleables en la industria, contienen por regla general, para mejorar las propiedades, una serie de aditivos tales como, por ejemplo, plastificantes, cargas, estabilizantes y agentes protectores contra el envejecimiento, lubricantes y desmoldeantes, antiestáticos, colorantes así como otros aditivos.

En este caso se observa una interacción deseable entre los colorantes por un lado y los estabilizantes y los agentes protectores contra el envejecimiento, por otro lado, que presumiblemente consiste en que las moléculas de los estabilizantes y/o de los agentes protectores contra el envejecimiento difunden hacia la superficie de las partículas de pigmento y conducen en la misma a una reacción de amarilleado, que se desarrolla muchas veces incluso en la oscuridad. Esta reacción de amarilleado conduce, especialmente en el caso de pigmentos con tonalidades de color claras, a efectos feos e influyen negativamente de una manera considerable sobre la impresión estética del sistema de material sintético.

La tarea de la presente invención consistía en la puesta a disposición de pigmentos silanizados, que no conduzcan a una reacción de amarilleado cuando se utilicen en sistemas de materiales sintéticos incluso durante un tiempo prolongado. Además con la presente invención deberían obtenerse sistemas de materiales sintéticos estables al color.

Se ha encontrado ahora que estas tareas pueden resolverse por la puesta a disposición de los pigmentos según la invención, que han sido recubiertos con un silano de la fórmula I



significando

al menos uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 o R^4 halógeno o alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono, pudiendo estar substituidos también uno o 2 grupos $-\text{CH}_2-$ no contiguos por $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$ o por $-\text{OCO}-$,

al menos otro de los restos R^1 , R^2 , R^3 o R^4 significa alquilo con 10 a 30 átomos de carbono, pudiendo estar substituido también uno o dos grupos $-\text{CH}_2-$ no contiguos por $-\text{CH}=\text{CH}-$ y/o por $-\text{O}-$, y

los otros dos restos significan respectivamente, de manera independiente entre sí, halógeno o alquilo o alcoxi con 1 a 30 átomos de carbono, pudiendo estar substituido también uno o 2 grupos $-\text{CH}_2-$ no contiguos por $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$ o por $-\text{OCO}-$.

El objeto de la invención son pigmentos de brillo perlado, que están recubiertos con un silano de la fórmula I. El objeto de la invención es, además, el empleo de los pigmentos según la invención para inhibir el amarilleado en materiales

sintéticos. El objeto de la invención son también sistemas de materiales sintéticos estables al color, que contienen los pigmentos según la invención así como un nuevo procedimiento para la obtención de los pigmentos según la invención.

El recubrimiento de cargas silicatadas, pigmentos de TiO_2 , pigmentos de Al_2O_3 y pigmentos de hierro con organosilosanos es conocido por las JP-A-57 036156, WO-A-90/02779, JP-A-63 043976, US 4,271,234 y GB-A-1376706. Sin embargo, no se describe en dichas publicaciones la modificación superficial de los pigmentos de brillo perlado con un silano de la fórmula I.

Mediante el recubrimiento de los pigmentos con los silanos de la fórmula I se reprime evidentemente de manera eficaz la difusión de las moléculas de los estabilizantes y/o de los agentes protectores contra el envejecimiento y, mediante el empleo de tales pigmentos modificados superficialmente, se obtienen sistemas de materiales sintéticos resistentes al amarilleado y estable al color incluso durante un tiempo prolongado.

La reacción de amarilleado se hace visible de forma especialmente negativa en el caso de los pigmentos blancos tales como, por ejemplo, el dióxido de titanio, el óxido de cinc, el sulfuro de cinc, los litopones, el silicato de aluminio, el sulfato de bario o el carbonato de calcio, además también en el caso de pigmentos de brillo perlado de color blanco plateado tal como, por ejemplo, en el caso de plaquetas de mica recubiertas con una capa delgada de dióxido de titanio de aproximadamente 40 nm o menor que este valor o también en el caso de pigmentos de brillo perlado blancos de otro tipo, además también en el caso de los pigmentos blancos de efecto metálico o de los pigmentos brillantes. Son especialmente preferentes los pigmentos blancos, que están recubiertos con silanos de la fórmula I.

Además se recubrirán pigmentos coloreados con una tonalidad de color clara tales como, por ejemplo, pigmentos anaranjados, rojo, verde claro, azul claro o marrón claro, en los que la reacción de amarilleado provoque también un efecto claramente negativo sobre el color y sobre la claridad del color, ventajosamente con los silanos de la fórmula I.

Es especialmente preferente además el recubrimiento de pigmentos no-blancos de brillo perlado y de efecto, dado que la reacción de amarilleado conduce a un empeoramiento del efecto coloreante o bien favorecedor del coloreado (efecto de interferencia, efecto de espejo) y, por lo tanto, a un empeoramiento considerable del efecto de coloración deseado, propiamente dicho.

Se ha observado que las moléculas de los estabilizantes y/o de los agentes protectores contra el envejecimiento están enlazados muchas veces de forma reactiva sobre la superficie de los pigmentos, modificándose se estructura molecular muchas veces de tal manera que ya no pueden cumplir en una magnitud suficiente su función real, que consiste, entre otras cosas, en un aumento de la estabilidad frente al efecto del oxígeno del aire, frente al calor y a la luz. Por el contrario la interacción entre muchos estabilizantes y agentes protectores contra el envejecimiento y los silanos de la fórmula I está menos marcada y, muchas veces

evidentemente también es de naturaleza estérica, de modo que la forma de actuación de los aditivos constituidos por los estabilizantes y los agentes protectores contra el envejecimiento muchas veces casi no queda perjudicada o no lo es en absoluto. Por lo tanto es interesante y preferente también el recubrimiento de pigmentos negros o de otros pigmentos de colores oscuros con los silanos de la fórmula I, dado que, de este modo, puede conseguirse muchas veces una mejora de la estabilidad a largo plazo del sistema de material sintético pigmentado.

En los silanos de la fórmula I al menos uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significa preferentemente halógeno o alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono y, especialmente, con 1 a 10 átomos de carbono, donde también uno o dos grupos $-CH_2-$ no contiguos pueden estar substituidos por $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$ o $-OCO-$. Dado que se proporciona por medio de este resto, entre otras cosas, una interacción físico-sortiva o, especialmente, también químico-sortiva entre la superficie del pigmento y los silanos de la fórmula I, se designará este resto a continuación también como resto BV. El resto BV significa de forma especialmente preferente halógeno o un grupo alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono y de una manera muy especialmente preferente significa flúor, cloro, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hexoxi, heptoxi, octoxi, nonoxi o decoxi.

Además al menos uno de los otros restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significa alquilo con 10 a 30 átomos de carbono, donde también uno o 2 grupos $-CH_2-$ no contiguos pueden estar substituidos por $-HC=CH-$ y/o por $-O-$. Aún cuando puede producirse también por medio de este resto especialmente una interacción físico - sortiva, en casos menos frecuentes, entre la superficie del pigmento y los silanos de la fórmula I, y concretamente de manera especial cuando este resto significa oxalquilo, alquenilalquilo u oxalquenilalquilo, se designará este resto, a diferencia del resto BV, a continuación también como resto NBV. El resto NBV significa de una manera muy especialmente preferente decilo, undecilo, dodecilo, tricedilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosanilo, heneicosanilo, docosanilo, tricosanilo, tetracosanilo, pentacosanilo, hexacosanilo, heptacosanilo, octacosanilo, nonacosanilo, triacontanilo, 12,12 - dimetiltetradecilo, 12 - metil - 12 - etil - tetradecilo, 12,12 - dipropiltetradecilo, 11 - propil - 12 - butilpentadecilo y 8,8 - dimetil - 12 - propil - 13 - propilhexadecilo.

Los otros dos restos pueden tener el significado indicado en el caso del resto BV o bien del resto NBV. En enlace del silano de la fórmula I sobre la superficie del pigmento puede verificarse por medio de físico-sorción o de químico-sorción. En el caso de la físico-sorción se trata en general de interacciones de van-der-Waals entre la superficie polar del pigmento y los grupos polares de los restos BV y NBV y, especialmente, de los restos BV. En el caso de la interacción químico-sortiva se disociarán hidrolíticamente especialmente en general uno o varios restos BV y se forman uno o varios enlaces sobre la superficie del pigmento-

silano. Los pigmentos según la invención, en los que los compuestos silano de la fórmula I están adicionados por químico-sorción, presentan, en general, una mayor estabilidad y, por lo tanto, son preferentes, en general, sobre los complejos pigmento-silano, que estén estabilizados por medio de una interacción por físico-sorción. Dado que, en general, es deseable que se forman para el aumento de la estabilidad del complejo pigmento-silano no solamente 1, sino 2 o incluso 3 enlaces especialmente por químico-sorción, los silanos de la fórmula I presentan preferentemente 2 y, especialmente, 3 restos BV. Con el fin de evitar un impedimento estérico para la formación de 2 o 3 enlaces entre el pigmento y el silano, se emplearán preferentemente aquellos silanos de la fórmula I en los que las longitudes de cadena de los dos o 3 restos BV sean comparables y no se diferencien entre sí, especialmente, en mas de 2 grupos $-CH_2-$. Son muy especialmente preferentes los silanos con 2 o 3 restos BV, siendo idénticos al menos 2 de ellos. Además son preferentes aquellos silanos de la fórmula I, que presenten 3 restos BV con longitudes de cadena con menos de 6 átomos de carbono. Son muy especialmente preferentes los silanos de la fórmula I que contengan 3 restos BV, que signifiquen todos metoxi o etoxi.

Los silanos de la fórmula I pueden contener 1 a 3, especialmente sin embargo no mas de 2 y de una manera muy especial solamente 1 resto NBV. Al menos uno de los restos NBV significa preferentemente un grupo alquilo de cadena relativamente larga con una longitud de cadena con mas de 10 átomos de carbono. Este resto NBV sirve por un lado para en anclaje del complejo pigmento-silano en el sistema de material sintético; por otro lado este resto NBV está dirigido de forma relativamente alejada de la superficie del complejo pigmento-silano y, por lo tanto, representa una primera barrera para la molécula de estabilizante o bien de agente protector contra el envejecimiento a difundirse. Para aumentar el impedimento estérico, este resto NBV puede estar ramificada especialmente en el extremo de la cadena dirigido hacia el exterior; los silanos de la fórmula I, que contienen un resto NBV ramificado de este tipo, son preferentes. Son muy especialmente preferentes los silanos con un resto NBV, que signifique $C_{16}H_{31}$ o $C_{18}H_{33}$. Si el silano contiene mas de un resto NBV, los restos NBV adicionales serán preferentemente cadenas alquilo de longitud de cadena corta comprendida entre 1 y 15 átomos de carbono, que pueden ser ramificados o no ramificados.

Los silanos de la fórmula I son bien conocidos o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos, como los que se han indicado por ejemplo en los manuales de la química orgánica (véase por ejemplo Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlín 1976, página 555 o R. Steudel, Chemie der Nichtmetalle, Berlín 1974, página 426). Además pueden emplearse también otros procedimientos no citados allí de manera explícita.

El recubrimiento de los pigmentos con los silanos de la fórmula I se lleva a cabo preferentemente según un procedimiento nuevo y muy sencillo, que constituye, igualmente, un objeto de la

invención. Para ello se mezclan intensamente los pigmentos y el silano en seco, es decir sin adición de disolventes o adición de otros productos tales como reactivos de copulación, líquidos de soporte etc, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 50-100°C, por ejemplo en un mezclador intensivo; la velocidad de agitación está comprendida, de manera típica, entre 10 y 10.000 rpm. La duración del mezclado requiere, en los casos menos frecuentes, mas de 1 hora. En general no se requiere otra elaboración de la mezcla pero, en caso deseado, es posible.

Además pueden hacerse reacción los pigmentos por ejemplo incluso suspendidos en disolventes orgánicos, con los silanos de la fórmula I, como se ha descrito, por ejemplo, en la DE 25 43 962 o en la JP 49-099328. En este caso se requiere un tratamiento térmico del pigmento recubierto, por ejemplo a 50 hasta 200°C, después de la separación del disolvente.

La proporción másica del silano, referido a la superficie del pigmento recubierto, está comprendida, de manera típica, entre 0,0001 g/m² y 0,1 g/m² y, especialmente, entre 0,001 y 0,07 g/m². Se obtienen resultados especialmente buenos con concentraciones de silano comprendidas entre 0,002 y 0,004 g/m².

Los pigmentos recubiertos de forma reactivo con los silanos de la fórmula I presentan buenas propiedades mecánicas (por ejemplo no tienen tendencia a la formación de aglomerados, buena capacidad de dispersión), de modo que su no plante problemas su incorporación en sistemas de materiales sintéticos de los tipos mas diversos y puede llevarse a cabo según los procedimientos tradicionales. Son preferentes los sistemas según la invención, que están basados en polímeros termoplásticos o elastómeros; son especialmente preferentes los sistemas de materiales sintéticos a base de polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliamidas, policarbonatos y poliácridatos. No obstante también puede conseguirse en sistemas duroplásticos tales como, por ejemplo, resinas epoxi y, especialmente también

en resinas fenólicas un claro aumento de la estabilidad al color a largo plazo mediante el empleo de pigmentos recubiertos de forma reactiva con los silanos de la fórmula I.

Mediante el empleo de los pigmentos recubiertos con los silanos se consigue una represión efectiva de la reacción de amarilleado en sistemas de material sintético. Esta inhibición del amarilleado se observó en presencia de todos los estabilizantes y agentes protectores contra el envejecimiento usuales; sin embargo se obtuvieron resultados especialmente impresionantes en sistemas en los que están contenidos antioxidantes y agentes protectores contra el envejecimiento fenólicos.

Los ejemplos siguientes explicarán la invención pero sin limitarla.

Ejemplo comparativo

Se mezclaron intensamente 8 kg de un pigmento de TiO₂ a 80°C con 160 g de C₁₆ H₃₃Si(OEt)₃ durante 10 minutos (mezclador Ldige, 270 rpm). No se requiere otra elaboración del pigmento recubierto.

Para demostrar que el pigmento recubierto es resistente al amarilleado en la obscuridad, se agrega, en un ensayo modelo, 1 g del pigmento recubierto a 5 ml de una solución al 1 % de galato de propilo en a obscuridad; no se observa ningún amarilleado en la obscuridad.

El pigmento recubierto y el pigmento de TiO₂ no recubierto se incorporan respectivamente en un sistema de material sintético de polietileno, mostrando el sistema combinado con el pigmento según la invención un amarilleado en la obscuridad claramente menor que el del sistema combinado con el pigmento de TiO₂ no recubierto, tradicional. Se miden las siguientes coordenadas de color CIE para ambos sistemas.

	Sistema tradicional	Sistema según la invención
L*	69,2	76,1
a*	2,3	1,4
b*	10,8	6,9

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos de brillo perlado, que están recubiertos con un silano de la fórmula I



significando

al menos uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 o R^4 halógeno o alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono, pudiendo estar substituidos también uno o 2 grupos $-\text{CH}_2$ no contiguos por $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$ o por $-\text{OCO}-$,

al menos otro de los restos R^1 , R^2 , R^3 o R^4 significa alquilo con 10 a 30 átomos de carbono, pudiendo estar substituido también uno o dos grupos $-\text{CH}_2$ no contiguos por $-\text{CH}=\text{CH}-$ y/o por $-\text{O}-$, y

los otros dos restos significan respectivamente, de manera independiente entre si, halógeno o alquilo o alcoxi con 1 a 30 átomos de carbono, pudiendo estar substituido también uno o 2 grupos $-\text{CH}_2-$

no contiguos por $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$ o por $-\text{OCO}-$.

2. Pigmentos de brillo perlado según la reivindicación 1, **caracterizado** porque presentan una capa de dióxido de titanio.

3. Pigmentos de brillo perlado según la reivindicación 1, **caracterizados** porque la proporción másica del silano referido a la superficie del pigmento está comprendida entre $0,0001 \text{ g/m}^2$ y $0,1 \text{ g/m}^2$.

4. Sistema de materia sintético, que contiene pigmentos de brillo perlado recubiertos con los silanos de la fórmula I para inhibir el amarilleado.

5. Procedimiento para la obtención de pigmentos de brillo perlado recubiertos con silanos de la fórmula I, **caracterizado** porque el pigmento inorgánico, de brillo perlado, se mezcla con uno o varios silanos de la fórmula I sin adición de disolventes o de otros aditivos.

6. Empleo de pigmentos de brillo perlado, que están recubiertos con silanos de la fórmula I, para inhibir el amarilleado en materiales sintéticos.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.