



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 960**

51 Int. Cl.:
C09D 7/12 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03718911 .5**
96 Fecha de presentación : **26.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1478705**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2004**

54 Título: **Utilización de un sol orgánico de cerio en las pinturas, particularmente los lasures y barnices.**

30 Prioridad: **27.02.2002 FR 02 02470**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2011

73 Titular/es:
RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS
Z.I. 26, rue Chef de Baie
17041 La Rochelle, FR

72 Inventor/es: **Bousseau, Jean-Noël;**
Echalier, Bruno y
Fauchadour, David

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 960 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).

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a la utilización de un sol orgánico de cerio en pinturas, especialmente en lasures o barnices.

5 Numerosas sustancias se utilizan actualmente en la industria del mueble, de la marquetería, del parqué y de la construcción para proteger la madera de las degradaciones debidas a la luz y especialmente a la intemperie. Se sabe que los rayos UV combinados con el agua y el oxígeno tienen por efecto el decolorarla rápidamente. Además, cuando la madera se utiliza de forma muy particular en el exterior, es también necesario protegerla contra el desarrollo de algas, hongos y diversos microorganismos.

10 Las pinturas y especialmente los lasures y los barnices se utilizan corrientemente para este tipo de protección de la madera.

15 Sin embargo, los lasures y los barnices conocidos, que son fórmulas complejas a base de productos orgánicos como, por ejemplo, los complejos de isocianatos, de productos minerales como los óxidos de hierro o, también, de aditivos protectores como los absorbentes de UV (benzotriazoles por ejemplo), presentan una durabilidad o un efecto de protección frente a los UV que no es totalmente satisfactorio. En efecto, los absorbentes orgánicos de UV se pueden degradar con el tiempo, pueden migrar en superficie o ser lavados por la intemperie. Los absorbentes minerales de UV conocidos, como los dióxidos de titanio, requieren ser utilizados en concentraciones suficientemente elevadas para que sean eficaces frente a los UV, pero el aumento de concentración se hace en detrimento de la transparencia, de la resistencia al agua o de la resistencia mecánica del barniz o del lasur. Además, se observa un desarrollo cada vez más importante de las formulaciones reticulables con los UV. Así pues, los absorbentes orgánicos de UV pueden bloquear la reticulación de las formulaciones durante su aplicación sobre la madera.

20 Por tanto, existe la necesidad de pinturas y lasures o barnices con una durabilidad más elevada. Esta necesidad existe no sólo en la industria de la madera como se ha indicado anteriormente, sino también en otros sectores como en cosmética, en la protección de tintas, de pigmentos fotosensibles o más generalmente de cualquier volumen situado detrás de una superficie que requiere ser protegida de las acciones perniciosas de los UV, del agua o del oxígeno o de uno de estos elementos.

25 El objeto de la invención es por tanto mejorar esta durabilidad.

30 A este fin, la invención se basa en la utilización de un sol orgánico de cerio en una composición de tipo pintura, especialmente lasur o barniz, como aditivo que mejora la durabilidad de la composición, consistiendo este sol orgánico en partículas de cerio en forma de aglomerados de cristallitos, cuyo d_{80} es a lo sumo igual a 10 nanómetros, en un sistema ácido anfífilo y en una fase orgánica, comprendiendo el sistema ácido anfífilo al menos un ácido de 11 a 50 átomos de carbono que presenta al menos una ramificación en alfa, beta, gama o delta del átomo portador del hidrógeno ácido.

35 Las composiciones que incorporan un sol de este tipo presentan una resistencia al agua y una resistencia mecánica mejoradas, lo que aumenta así su duración de vida o la duración de su presencia sobre el sustrato que protegen. También, se puede aumentar su resistencia al envejecimiento.

Además de esto, la utilización de un sol según la invención permite conservar estas ventajas incluso en las composiciones reticulables con los UV.

40 Otras características, detalles y ventajas de la invención surgirán de forma aún más completa con la lectura de la descripción siguiente, así como de los diversos ejemplos concretos destinados a ilustrarla.

45 En la presente descripción el término "pintura" se emplea para designar un revestimiento de naturaleza polimérica depositado sobre un sustrato y, más exactamente, las pinturas orgánicas propiamente dichas, los barnices y los lasures. Los términos "lasure" y "barniz" tienen el sentido habitual en el sector técnico aquí concernido. Para el lasur se precisará que se trata generalmente de una formulación o composición transparente o semitransparente aplicada sobre la madera y destinada a protegerla, y cuyo contenido en extracto seco puede ser del orden de 10% en peso o del orden de 40% a 50% en peso según que se trate de un lasur primario o de acabado. Para el barniz se trata de una formulación o una composición más concentrada que el lasur.

50 Así, como composiciones a las que se refiere la presente invención se pueden citar las pinturas a base de las resinas siguientes: resinas alquídicas de las que la más corriente se denomina gliceroftálica; las resinas modificadas con aceite largo o corto; las resinas acrílicas derivadas de ésteres del ácido acrílico (metílico o etílico) y metacrílico, copolimerizadas eventualmente con acrilato de etilo, de 2-etilhexilo o de butilo; las resinas vinílicas como, por ejemplo, el acetato de polivinilo, el cloruro de polivinilo, el butiral polivinílico, el formal polivinílico y los copolímeros cloruro de vinilo y acetato de vinilo o cloruro de vinilideno; las resinas aminoplásticas o fenólicas, muy frecuentemente modificadas; las resinas de poliésteres, las resinas poliuretánicas; las resinas epoxídicas; las resinas de siliconas; las resinas celulósicas o nitrocelulósicas.

55

La invención se refiere a las pinturas, especialmente a los barnices o los lasures, en su utilización sobre un sustrato de madera en la industria de la madera, pero también sobre otros sustratos, por ejemplo en la industria cosmética o en la del automóvil.

5 La expresión "sol de cerio" o "dispersión coloidal de cerio" designa cualquier sistema constituido por finas partículas sólidas de un compuesto de cerio, de dimensiones coloidales, en suspensión en una fase líquida, pudiendo contener además dichas partículas eventualmente cantidades residuales de iones ligados o absorbidos tales como, por ejemplo, iones acetato o de amonio. Por dimensiones coloidales se entienden dimensiones comprendidas entre 10 aproximadamente 1 nm y aproximadamente 500 nm. Se observará que en una dispersión de este tipo el cerio se puede encontrar o bien totalmente en forma de coloides, o bien simultáneamente en forma de iones o en forma de coloides.

El cerio se presenta en el sol generalmente en forma de óxido y/o de óxido hidratado (hidróxido) de cerio, estando principalmente el cerio en forma de cerio IV. Por ejemplo, el contenido en cerio III con relación al cerio IV (contenido expresado por la relación atómica CeIII/Ce total) es preferentemente de a lo sumo 5%, más particularmente de a lo sumo 1% y todavía más particularmente de a lo sumo 0,5%.

15 Las partículas del sol de cerio tienen preferentemente un tamaño de a lo sumo 200 nm, más particularmente de a lo sumo 100 nm.

Aquí y para el conjunto de la descripción, la granulometría se determina por microscopía electrónica de transmisión (MET), de manera clásica, sobre una muestra previamente secada sobre una membrana de carbono soportada por una rejilla de cobre.

20 El sol o la dispersión de cerio utilizada en la presente invención es un sol o una dispersión orgánica. Es decir que la fase líquida es una fase orgánica.

Como ejemplo de fase orgánica, se pueden citar los hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, nonano, los hidrocarburos cicloalifáticos inertes tales como ciclohexano, ciclopentano, cicloheptano, los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, los xilenos, los naftenos líquidos. Son 25 igualmente convenientes los cortes petrolíferos de tipo Isopar o Solvesso

(marcas depositadas por la sociedad EXXON), especialmente Solvesso 100 que contiene esencialmente una mezcla de metiletil-benceno y trimetil-benceno, el Solvesso 150 que contiene una mezcla de alquibencenos, especialmente de dimetilbenceno y tetrametilbenceno, y el isopar que contiene esencialmente hidrocarburos iso- y ciclo-parafínicos de C-11 y C-12.

30 Para la fase orgánica se pueden emplear igualmente hidrocarburos clorados tales como el clorobenceno o diclorobenceno, el clorotolueno. Se pueden considerar los éteres así como las cetonas alifáticas y cicloalifáticas como, por ejemplo, el éter de diisopropilo, el éter de dibutilo, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, el óxido de mesitilo.

35 Se pueden considerar los ésteres, pero presentan el inconveniente de correr el riesgo de ser hidrolizados. Como ésteres susceptibles de ser utilizados se pueden citar los procedentes de la reacción de ácidos con alcoholes de C1 a C8 y, especialmente, los palmitatos de alcoholes secundarios tales como el isopropanol. Como ejemplo se puede mencionar el acetato de butilo.

Debe entenderse que, la fase orgánica puede ser a base de una mezcla de dos o varios hidrocarburos o de compuestos del tipo descrito anteriormente.

40 Como soles de cerio adaptados muy particularmente para la utilización de la presente invención, se pueden mencionar los del tipo descrito en la solicitud de patente EP-A-671205, a cuya descripción se podrá hacer referencia.

El sol de la invención se caracteriza por un sistema ácido anfífilo específico.

En efecto, este sistema comprende al menos un ácido de 11 a 50 átomos de carbono, que presenta al menos una ramificación en alfa, beta, gamma o delta del átomo portador del hidrógeno ácido.

45 El dominio preferido de los ácidos de dicho sistema anfífilo es de 15 a 25 átomos de carbono.

Para obtener mejores resultados, sobre todo cuando la longitud de la cadena es pequeña (inferior a 14 átomos de carbono), cuando la ramificación es única y, sobretodo, cuando está situada en posición gamma o delta del átomo portador del hidrógeno ácido, es muy deseable que esta ramificación sea de al menos dos átomos de carbono, ventajosamente de tres.

50 Se prefiere que la parte lineal más larga sea al menos de 6, preferentemente de 8 carbonos.

Es ventajoso que el pKa de al menos uno de los ácidos sea a lo sumo igual a 5, preferentemente a 4,5.

Es igualmente ventajoso que la o las cadena(s) laterale(s) de los ácidos ramificados comprendan al menos dos átomos, preferentemente tres átomos de carbono.

5 Estos ácidos pueden ser ácidos arílicos, alifáticos o arilalifáticos que lleven eventualmente otras funciones, a condición de que estas funciones sean estables en los medios donde se desean utilizar las dispersiones según la presente invención.

Así, se pueden emplear por ejemplo ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos sulfónicos alifáticos, ácidos fosfónicos alifáticos, ácidos alquiarilsulfónicos y ácidos alquiarilfosfónicos que posean aproximadamente de 10 a aproximadamente 40 átomos de carbono, que sean naturales o sintéticos.

10 Se pueden utilizar también ácidos carboxílicos cuya cadena carbonada porte funciones cetónicas como los ácidos pirúvicos sustituidos en alfa de la función cetona. Pueden ser igualmente ácidos carboxílicos alfa-halogenados o ácidos alfa-hidroxicarboxílicos. La cadena unida al grupo carboxílico puede portar insaturaciones. No obstante, en general se tiende a evitar dobles enlaces demasiado numerosos puesto que el cerio cataliza la reticulación de los dobles enlaces. La cadena puede estar interrumpida por funciones éter o éster, a condición de no alterar demasiado el carácter lipófilo de la cadena portadora del grupo carboxílico.

15 Como ácidos particularmente interesantes se pueden citar los ácidos constitutivos de la mezcla de ácidos conocida bajo el nombre de ácido isoesteárico.

20 La cantidad de ácido anfífilo empleado expresado en número de moles de ácido por mol de óxido cérico puede variar en amplios límites, por ejemplo entre 1/10 y 1 mol por cada mol de óxido cérico. El límite superior no presenta carácter crítico, pero no es necesario poner en juego todavía más ácido. De manera preferente, el ácido anfífilo se emplea a razón de 1/5 a 4/5 moles por cada mol de óxido cérico. Esta relación molar se calcula aquí tomando como mol de ácido anfífilo, el número de moles multiplicado por el número n de funciones ácido útiles. Más exactamente, el número de equivalentes de ácido representa el número de moléculas de ácido cuando el ácido utilizado es monofuncional, y hay que duplicar o triplicar este número en el caso de diácidos o triácidos y, más generalmente, multiplicarlo por el número de funciones ácido en el caso de un poliácido.

25 En la fase orgánica, la proporción entre la fase orgánica y el o los ácidos anfífilos no es crítica. La relación ponderal entre la fase orgánica y el o los ácidos anfífilos se elige preferentemente entre 0,3 y 2,0.

La característica principal del sol reside también en el tamaño de sus partículas.

30 Así, el d_{80} , ventajosamente el d_{90} , de las partículas constituidas por aglomerados de cristallitos, puede ser a lo sumo igual a 10 nanómetros y, más particularmente, a lo sumo igual a 8 nanómetros.

Los cristallitos que constituyen los aglomerados y, por tanto, las partículas tienen un tamaño a lo sumo igual a 5 nanómetros.

Según una variante, 80% (en masa) de los aglomerados comprenden de 3 a 4 cristallitos.

35 En la presente descripción, las características de la granulometría hacen referencia a notaciones de tipo d_n , en donde n es un número de 1 a 99. Esta notación representa el tamaño de los objetos, de tal modo que n% en número de dichos objetos tienen un tamaño inferior o igual a dicho tamaño. Por ejemplo, un d_{80} de 5 nanómetros significa que 80% en número de objetos tienen un tamaño inferior o igual a 5 nanómetros.

40 La determinación del estado de aglomeración de las partículas se hace por examen de la dispersión por MET (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) o también utilizando la técnica de crio-MET. Esta técnica permite observar por microscopio electrónico de transmisión (MET) muestras que se mantienen congeladas en su medio natural, que es o bien agua o bien diluyentes orgánicos tales como disolventes aromáticos o alifáticos tales como, por ejemplo, Solvesso o Isopar o bien ciertos alcoholes tales como etanol.

La congelación se efectúa sobre películas finas de aproximadamente 50 a 100 nm de espesor, o bien en etano líquido para las muestras acuosas, o bien en nitrógeno líquido para las demás.

45 El contenido en agua del sol es preferentemente a lo sumo igual a 1%, más particularmente a lo sumo igual a 0,1% y todavía más preferentemente de a lo sumo 100 ppm.

50 El sol se puede preparar por el procedimiento que se describe en el documento EP-A-671205 al cual también se podrá hacer referencia a este respecto. Este procedimiento consiste esencialmente en someter a una hidrólisis una fase acuosa que contiene cerio, generalmente una solución acuosa de sales de cerio IV, de manera a hacer que precipite óxido cérico. La hidrólisis se hace calentando la fase acuosa a una temperatura que puede ser de al menos 80°C. En un segundo tiempo o eventualmente de forma simultánea, la suspensión de óxido de cerio así obtenida se pone en contacto con una fase orgánica que comprende el sistema anfífilo anteriormente citado.

- 5 El empleo del sol de cerio en la pintura, en el lasur o en el barniz se hace por simple mezcladura del sol con esta pintura, ese lasur o este barniz. La cantidad de sol utilizada es función del contenido final en óxido de cerio deseado en la composición de pintura. Este contenido puede ser cualquiera. Se puede observar que es posible trabajar con contenidos en cerio elevados sin perjudicar por ello la resistencia al agua o la resistencia mecánica de la pintura, de el lasur o del barniz. Generalmente, se utiliza un sol en una cantidad tal que el contenido en óxido de cerio sea de a lo sumo 25% en peso, preferentemente de a lo sumo 10% en peso y todavía más preferentemente de a lo sumo 3% en peso en relación al conjunto de la composición. Esta cantidad es suficiente para que se pueda tener al mismo tiempo una pintura, un lasur o un barniz que asegure una protección eficaz del sustrato, especialmente de la madera, contra los UV y que presente una durabilidad reforzada.
- 10 También es posible secar un sol del tipo descrito anteriormente, por ejemplo por evaporación, de manera a obtener un producto en forma de polvo o de gel. A continuación, este producto se puede volver a dispersar en una fase orgánica del tipo descrito anteriormente, de manera a obtener de nuevo un sol que se podrá incorporar a la pintura, al lasur o al barniz de la manera que acaba de ser descrita.
- 15 La invención se aplica a cualquier tipo de pinturas orgánicas o en fase disuelta, especialmente a cualquier tipo de lasures o barnices, utilizados sobre cualquier sustrato. Este sustrato puede ser especialmente madera o metales; en este último caso, la invención se puede aplicar, por ejemplo, a las pinturas para automóviles. El sustrato también puede ser un vidrio, del tipo de vidrios utilizados en la construcción, o vidrios destinados a contener productos o materiales fotosensibles. Otros posibles sustratos son los revestimientos protectores de embalajes, orgánicos o minerales, especialmente cuando se trata de conservar la transparencia en el ámbito de la luz visible.
- 20 La invención se aplica también a los barnices utilizados en cosmética. Además, la invención se aplica ventajosamente a las composiciones, especialmente a los lasures, reticulables con los UV, es decir los lasures que inmediatamente después de su deposición sobre el sustrato, especialmente sobre madera, se someten a un tratamiento de rayos ultravioleta para su secado.
- 25 Finalmente, se observará que las composiciones de pinturas, lasures o barnices obtenidas por la aplicación de la invención responden a las exigencias ecológicas por el carácter no ecotóxico del óxido de cerio.

A continuación se van a dar unos ejemplos.

En estos ejemplos se aplican los ensayos descritos anteriormente.

Colorimetría

Condiciones de medición:

- 30 Las mediciones colorimétricas se efectúan según la norma ISO 7724 con ayuda de un espectrómetro MINOLTA CM 3610D.

Las condiciones de medición son las siguientes:

- el componente especular incluido (se mide toda la intensidad retrodifundida)
- los ultravioletas se filtran al 100%
- 35 - los resultados se expresan por el par iluminante/observador C/10°

Las mediciones se realizaron sobre cartas de contraste, aplicándose la pintura a razón de 150 micras (pintura en estado húmedo). Con el fin de medir la transparencia, las mediciones se realizan sobre el fondo negro de las cartas de contraste.

Contenido en agua

- 40 Condiciones de medición:

El contenido en agua se evalúa por la medición del ángulo de contacto entre una gota de agua y el lasur con ayuda de un goniómetro RAME & HART. Cuanto más elevado sea el ángulo de gota más hidrófuga es el lasur y, por tanto, menos sensible al agua. Los lasures se aplican sobre una carta de contraste, los lasures se aplican como una tira de película con un espesor de 150 micras.

45 Envejecimiento

Se utilizaron des ensayos de envejecimiento.

El primer ensayo es de tipo QUVA. Se hace en las condiciones siguientes:

- Condiciones de irradiación: lámpara UVA con un pico centrado a 340 nm

- Temperatura de la cámara: 60°C
- Ciclo de funcionamiento: 4 horas de irradiación en fase seca a una temperatura de 60°C, después 4 horas de condensación a oscuras a una temperatura de 60°C.

5 La humedad se aporta calentando una cubeta de agua situada en el fondo del aparato (se produce por tanto vapor de agua), después este agua se condensa sobre las placas de pintura.

El segundo ensayo es un ensayo de envejecimiento acelerado denominado XENOTEST (ISO 4892) realizado en las condiciones siguientes:

- Condiciones de irradiación: lámpara de arco xenon con filtros suprax simulando una iluminación solar casi cien veces más intensa, la irradiación se regula a 65 W/m^2
- 10
- Temperatura de la cámara: 30°C
 - Ciclo de funcionamiento: 27 minutos de irradiación en fase seca a $t = 30^\circ\text{C}$, después 3 minutos de irradiación en fase húmeda a $t = 30^\circ\text{C}$.

El aporte de humedad se hace directamente por aspersion de agua líquida sobre las placas a ensayar por medio de toberas.

15 Resistencia mecánica

La resistencia mecánica de los lasures se mide de dos maneras:

Una medición de la dureza de la lámina del lasur se realiza con ayuda del ensayo de dureza Persoz. Este ensayo se realiza según la norma NFT 30-016 (pinturas y barnices – medición de la dureza de una lámina de pintura o de barniz con ayuda del péndulo de PERSOZ). Este ensayo se realiza sobre láminas de barniz aplicadas sobre placas de vidrio a razón de $150 \mu\text{m}$ (pintura en estado húmedo) con ayuda de un aplicador de espesor calibrado. El principio de la caracterización es medir el tiempo de amortiguación de un péndulo que, por intermedio de dos bolas de acero, reposa sobre la lámina a estudiar. La dureza se expresa en segundos (tiempo de una oscilación), lo que corresponde al número de oscilaciones del péndulo cuando éste está inclinado 12° con relación a la normal al inicio, y 4° , que corresponde al final del ensayo.

25 Una medición de la resistencia al rallado se realiza con ayuda de un esclerómetro BRAIVE. El esclerómetro es un estilete provisto de una punta de tungsteno sobre el cual se aplica una presión variable con ayuda de un muelle calibrado (la presión se expresa en gramos). La resistencia al rallado es la presión máxima (en gramos) a la cual la punta de tungsteno del estilete no deja rastro alguno. Este ensayo se realiza sobre las láminas de barniz aplicadas sobre placas de vidrio a razón de $150 \mu\text{m}$ (pintura en estado húmedo) con ayuda de un aplicador de espesor calibrado.

En los ejemplos siguientes el sol de la invención es un sol cuyas partículas están en forma de aglomerados de cristallitos, en el cual el d_{80} de las partículas es de a lo sumo igual a 8 nanómetros, comprendiendo las partículas 2 a 5 cristallitos. La fase orgánica del sol está constituida por Isopar L, y el ácido anfífilo es un ácido isoesteárico (Prisorine 3501 de la sociedad Unichema International).

35 Para el conjunto de los ejemplos el producto comparativo a base de un absorbente de UV orgánico es el TINUVIN 1130 de la sociedad Ciba, y el producto comparativo a base de un absorbente de UV mineral (óxido de titanio) es Hombitec RM 400 de la sociedad Sachtleben.

EJEMPLO 1

40 Este ejemplo se refiere a la utilización en un lasur de formulación clásica de tipo alquídica de tipo largo en aceite, en "white spirit" con 42% de extracto seco.

El sol de la invención se incorpora por simple mezcladura con un contenido de 1,63% en materia seca (óxido de cerio) en relación al total de la formulación. El producto comparativo (2) a base de absorbente de UV orgánico se incorpora de la misma manera que anteriormente, con un contenido de 1% con relación al total. El producto comparativo (3) a base de absorbente de UV mineral se incorpora de la misma manera que anteriormente, con un contenido de 1,63% en materia seca con relación al total.

Las formulaciones así realizadas se aplican sobre diferentes soportes y se someten a un acondicionamiento al aire en atmósfera controlada ($21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, $55\% \pm 5\%$ de humedad relativa) durante una semana antes de su evaluación.

Tabla 1

Formulación	Descripción
1 comparativo	Lasur alquídico sin absorbente UV
2 comparativo	Lasur con 1% de absorbente UV orgánico
3 comparativo	Lasur con 1,63% de absorbente UV mineral
4 según la invención	Lasur con 1,63% de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las mediciones colorimétricas se indican en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Formulación	Fondo negro		
	L*	a*	b*
1 comparativo	27,55	0,22	0,35
2 comparativo	27,7	0,24	0,26
3 comparativo	32,57	0,28	-5,77
4 según la invención	27,55	0,14	0,34

5

A partir de la tabla 2 se constata que la tintura de los lasures según la invención prácticamente no sufre ninguna variación.

Los resultados de las mediciones de la resistencia al agua se indican en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

Formulación	Ángulo de contacto (°)
1 comparativo	77
2 comparativo	76
3 comparativo	79
4 según la invención	104

10

Se observa una mejora de la resistencia al agua, incluso un efecto perlante del lasur según la invención lo que, por lo mismo, la hace hidrófuga.

La tabla 4 siguiente recoge los resultados del envejecimiento obtenidos a partir de un ensayo de tipo QUVA. Los lasures fueron aplicadas sobre planchas de pino marítimo con ayuda de una brocha, de modo a obtener un gramaje de 325 g/m². Se observa la diferencia de tintura (dE*) en dos tiempos de exposición: 25 ciclos y 135 ciclos.

15

Tabla 4

Formulación	dE* en 25 ciclos de exposición	dE* en 135 ciclos de exposición
1 Comparativo	14	22
2 Comparativo	11	20
4 según la invención	9	14

Los tiempos se expresan en ciclos de 8 horas.

El producto 4 mejora claramente la resistencia al envejecimiento de la pintura.

EJEMPLO 2

Este ejemplo se refiere a la utilización en un lasur de formulación industrial clásica de tipo celulósico que tiene por referencia comercial SU4030 procedente de la sociedad ARCH COATINGS FRANCE.

5 El sol de la invención se incorpora por simple mezcladura con un contenido de 1,4% en materia seca (óxido de cerio) en relación al total de la formulación. El producto comparativo (6) a base de absorbente de UV orgánico se incorpora de la misma manera que anteriormente, con un contenido de 0,3% con relación al total, dosis óptima en la cual el producto tiene un efecto filtro de UV, necesario y suficiente para este tipo de producto.

10 Las formulaciones así realizadas se aplican sobre diferentes soportes y se someten a un acondicionamiento al aire durante una semana antes de su evaluación.

Tabla 5

Formulación	Descripción
5 comparativo	Lasur SU4030 sin absorbente UV
6 comparativo	Lasur con 0,3% de absorbente UV orgánico
7 según la invención	Lasur con 1,4% de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las mediciones de la resistencia al agua se indican en la tabla 6 siguiente:

Tabla 6

Formulación	Ángulo de contacto (°)
5 comparativo	90
6 comparativo	95
7 según la invención	116

15 Se observa una mejora de la resistencia al agua, incluso un efecto perlante del lasur según la invención lo que hace el lasur hidrófuga.

20 La tabla 7 siguiente recoge los resultados del envejecimiento obtenidos a partir de un ensayo de tipo QUVA. Los lasures fueron aplicadas en dos capas (se efectúa un pulido entre las dos aplicaciones) sobre planchas de cerezo americano con ayuda de una pistola neumática, de manera a obtener una gramaje de 2 veces 120 g/m².

Se observa la diferencia de tintura (dE*) en dos tiempos de exposición: 10 ciclos y 35 ciclos.

Tabla 7

Formulación	dE* en 10 ciclos de exposición	dE* en 35 ciclos de exposición
5 Comparativo	27	31
6 Comparativo	14	26
7 según la invención	14	23

Los tiempos se expresan en ciclos de 8 horas.

25 El producto 7 mejora claramente la resistencia al envejecimiento del lasur.

La tabla 8 siguiente recoge los resultados de la resistencia mecánica.

Tabla 8

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rallado (gramos)
5 Comparativo	150	500
6 Comparativo	175	450
7 según la invención	260	600

El producto 7 mejora claramente la resistencia mecánica del lasur.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo se refiere a una utilización en un lasur de formulación industrial clásica de tipo poliuretano que tiene por referencia comercial TU7425, catalizada con un endurecedor que tiene por referencia comercial TH790 procedente de la sociedad ARCH COATINGS FRANCE.

10 El producto de la invención (10) se incorpora por simple mezcladura con un contenido de 1,3% en materia seca (óxido de cerio) en relación al total de la formulación. El producto comparativo (9) a base de absorbente de UV orgánico se incorpora de la misma manera que anteriormente, con un contenido de 0,3% con relación al total, lo que corresponde a una dosis necesaria y suficiente para obtener un efecto filtro de UV óptimo para este tipo de producto.

El catalizador TH790 se añade a la formulación TU7425 justo antes de su aplicación, a razón de 1 parte de catalizador por 10 partes de la formulación TU7425.

Las formulaciones así realizadas se aplican sobre diferentes soportes y se someten a un acondicionamiento al aire durante una semana antes de su evaluación.

15

Tabla 9

Formulación	Descripción
8 comparativo	Lasur TU7425 sin absorbente UV
9 comparativo	Lasur con 0,3% de absorbente UV orgánico
10 según la invención	Lasur con 1,3% de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las mediciones colorimétricas se indican en la tabla 10 siguiente:

Tabla 10

Formulación	Fondo negro		
	L*	a*	b*
8 comparativo	27,39	0,30	0,53
9 comparativo	27,30	0,21	0,30
10 según la invención	27,30	0,17	0,53

20 A partir de la tabla 10 se constata que la tintura de los lasures según la invención prácticamente no sufre ninguna variación.

Los resultados de las mediciones de la resistencia al agua se indican en la tabla 11 siguiente:

Tabla 11

Formulación	Ángulo de contacto (°)
8 comparativo	73
9 comparativo	76
10 según la invención	84

Se observa una mejora de la resistencia al agua del lasur según la invención

La tabla 12 siguiente recoge los resultados del envejecimiento obtenidos a partir de un ensayo de tipo XENOTEST.

- 5 Los lasures fueron aplicados en dos capas (se efectúa un pulido entre las dos aplicaciones) sobre planchas de cerezo americano con ayuda de una pistola neumática, de manera a obtener un gramaje de 2 veces 120 g/m².

Se observa la diferencia de tintura (dE*) después de 234 horas de exposición.

Tabla 12

Formulación	dE* después de 234 horas de exposición
8 Comparativo	13
9 Comparativo	11
10 según la invención	6

- 10 El producto 10 mejora claramente la resistencia al envejecimiento del lasur.

La tabla 13 siguiente recoge los resultados de la resistencia mecánica.

Tabla 13

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rallado (gramos)
8 Comparativo	260	250
9 Comparativo	290	250
10 según la invención	300	350

El producto 10 mejora claramente la resistencia mecánica del lasur.

15 EJEMPLO 4

Este ejemplo se refiere a la utilización en un lasur de formulación industrial clásica de tipo reticulable UV que tiene por referencia comercial HZ0294 procedente de la sociedad ARCH COATINGS FRANCE.

El producto de la invención (12) se incorpora por simple mezcladura con un contenido de 2,25% en materia activa (óxido de cerio) en relación al total de la formulación.

- 20 Las formulaciones así realizadas se aplican en dos capas (se efectúa un pulido entre las dos capas) sobre haya por medio de pistola, de manera a alcanzar un gramaje de 2 veces 40 g/m². Después de un tiempo de desolvatación de 10 minutos, cada capa se reticula por exposición a lámparas UV de mercurio a una velocidad de 7 m/minuto en dos pasadas. La energía recibida por las muestras se indica en la tabla 14:

Tabla 14

radiación	uva	uvb	uvc	uvv
potencia (W)	213	139	25	138
energía (J)	376	314	44	248

Tabla 15

Formulación	Descripción
11 comparativo	Lasur HZ0294 sin absorbente UV
12 según la invención	Lasur con 2,25% de sol de cerio (óxido de cerio)

5 La tabla 16 siguiente recoge los resultados del envejecimiento obtenidos a partir de un ensayo de tipo QUVA. Los lasures fueron aplicadas en dos capas (se efectúa un pulido entre las dos aplicaciones) sobre planchas de haya con ayuda de una pistola neumática, de manera a obtener una gramaje de 2 veces 40 g/m².

Se observa la diferencia de tintura (dE*) en dos tiempos de exposición: 10 ciclos y 35 ciclos.

Tabla 16

Formulación	dE* en 10 ciclos de exposición	dE* en 35 ciclos de exposición
11 comparativo	16	19
12 según la invención	8	15

10

Los tiempos se expresan en ciclos de 8 horas.

El producto 12 mejora claramente la resistencia al envejecimiento del lasur.

EJEMPLO 5

15 Este ejemplo se refiere a la utilización en una aplicación de lasur y en un sistema clásico de formulaciones industriales de tipo reticulable UV. Este sistema comprende un lasur de impregnación que tiene por referencia comercial HL0106 y un lasur de acabado que tiene por referencia comercial HL0121, procedentes de la sociedad ARCH COATINGS FRANCE.

El producto de la invención (14) se incorpora por simple mezcladura con un contenido de 1,7% en materia activa (óxido de cerio) en relación al total de la formulación.

20 Las formulaciones así realizadas se aplican en dos capas (se efectúa un pulido entre las dos capas) sobre haya por medio de pistola, de manera a alcanzar un gramaje de 2 veces 40 g/m². Después de un tiempo de desolvatación de 3 minutos, cada capa se reticula por exposición a lámparas UV de galio a una velocidad de 7 m/minuto en una pasada.

Tabla 17

Formulación	Descripción
13 comparativo	Lasures HL0106 y HL0121 sin absorbente UV
14 según la invención	Lasur con 1,7% de sol de cerio (óxido de cerio)

25

Los resultados de las mediciones colorimétricas se indican en la tabla 18 siguiente.

Las mediciones fueron realizadas sobre las planchas de haya descritas anteriormente.

Tabla 18

Formulación	HAYA		
	L*	a*	b*
13 comparativo	68,61	10,08	25,60
14 según la invención	68,90	9,60	25,76

A partir de la tabla 18 se constata que la tintura de los lasures según la invención prácticamente no sufre ninguna variación.

- 5 Los resultados de las mediciones de la resistencia al agua se indican en la tabla 20 siguiente. Los lasures fueron aplicadas sobre planchas de haya con un gramaje de 2 veces 40 g/m².

Tabla 19

Formulación	Ángulo de contacto (°)
13 comparativo	67
14	83

- 10 La resistencia al agua se evalúa también por una medición del cambio de tintura (dE*) del lasur después del contacto con agua.

Los ensayos de colorimetría se evalúan antes y después de 50 minutos de contacto entre el lasur aplicado y una gota de agua. Cuanto mayor sea la diferencia de tintura, más hidrófila es el lasur y, por tanto, más sensible al agua. Los lasures se aplican sobre planchas de haya con un gramaje de 2 veces 40 g/m².

Los resultados se indican en la tabla 20 siguiente.

- 15

Tabla 20

Formulación	Diferencia de tintura después de 50 minutos de contacto
13 comparativo	1,8
14 según la invención	0,9

Se observa una mejora de la resistencia al agua del lasur según la invención

La tabla 12 siguiente recoge los resultados del envejecimiento obtenidos a partir de un ensayo de tipo XENOTEST.

- 20 Los lasures fueron aplicadas en dos capas (se efectúa un pulido entre las dos aplicaciones) sobre planchas de haya con ayuda de una pistola neumática, de manera a obtener un gramaje de 2 veces 40 g/m².

Se observa la diferencia de tintura (dE*) después de 40 horas y 160 horas de exposición.

Tabla 21

Formulación	dE* después de 40 horas de exposición	dE* después de 160 horas de exposición
13 comparativo	12	16
14 según la invención	8	10

El producto 14 mejora claramente la resistencia al envejecimiento del lasur.

- 25 Se realizó otro ensayo de envejecimiento de tipo QUVA.

Los lasures fueron aplicadas en dos capas (se efectúa un pulido entre las dos aplicaciones) sobre planchas de haya con ayuda de una pistola neumática, de manera a obtener una gramaje de 2 veces 40 g/m².

Se observa la diferencia de tintura (dE*) en dos tiempos de exposición: 5 ciclos y 20 ciclos.

La tabla 22 siguiente recoge los resultados de envejecimiento según este segundo ensayo.

5

Tabla 22

Formulación	dE* en 5 ciclos de exposición	dE* en 20 ciclos de exposición
13 comparativo	12	18
14 según la invención	6	9

Los tiempos se expresan en ciclos de 8 horas.

El producto 14 mejora claramente la resistencia al envejecimiento del lasur.

La tabla 23 siguiente recoge los resultados de la resistencia mecánica de los ensayos realizados sobre láminas de barniz aplicadas 2 veces a razón de 40 g/m² por pistola sobre planchas de haya.

10

Tabla 23

formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rallado (gramos)
13 comparativo	108	150
14 según la invención	120	300

El producto 14 mejora claramente la resistencia mecánica del lasur.

EJEMPLO 6

15

Este ejemplo se refiere a la utilización en una pintura decorativa de interior, satinada, de tipo gliceroftálico, que tiene por referencia comercial ANTEOR SATIN procedente de la sociedad LA SEGNEURIE.

El sol de la invención se incorpora por simple mezcladura con un contenido de 1,5% en materia activa (óxido de cerio) en relación al total de la formulación. Las formulaciones así realizadas se aplican sobre diferentes soportes y se somete a un acondicionamiento al aire en atmósfera controlada (21°C +/-2°C, 55%+/-5% de humedad relativa) durante una semana antes de su evaluación.

20

Tabla 24

Formulación	Descripción
15 comparativo	Pintura gliceroftálica sin absorbente UV
16 según la invención	Pintura con 1,5% de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las mediciones de la resistencia al agua se indican en la tabla 25 siguiente:

Tabla 25

Formulación	Ángulo de contacto (°)
15 comparativo	74
16 según la invención	100

25

Se observa una mejora de la resistencia al agua, incluso un efecto perlante de la pintura según la invención lo que la hace, por lo mismo, hidrófuga.

La tabla 26 siguiente recoge los resultados de la resistencia mecánica.

Tabla 26

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rallado (gramos)
15 comparativo	53	180
16 según la invención	62	250

El producto 16 mejora claramente la resistencia mecánica de la pintura.

EJEMPLO 7

- 5 Este ejemplo se refiere a una utilización en una pintura decorativa de tipo laca microporosa semi-brillante gliceroftálica para madera que tiene por referencia comercial RESPIR'BOIS procedente de la sociedad BLANCOLOR.

- 10 El sol de la invención se incorpora por simple mezcladura con un contenido de 1,5% en materia activa (óxido de cerio) en relación al total de la formulación. Las formulaciones así realizadas se aplican sobre diferentes soportes y se someten a un acondicionamiento al aire en atmósfera controlada (21°C +/-2°C, 55% +/-5% de humedad relativa) durante una semana antes de su evaluación.

Tabla 27

Formulación	Descripción
17 comparativo	Pintura gliceroftálica sin absorbente UV
18 según la invención	Pintura con 1,5% de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las mediciones de la resistencia al agua se indican en la tabla 28 siguiente:

15

Tabla 28

Formulación	Ángulo de contacto (°)
17 comparativo	90
18 según la invención	100

Se observa una mejora de la resistencia al agua, incluso un efecto perlante de la pintura según la invención lo que la hace, por lo mismo, hidrófuga.

La tabla 26 siguiente recoge los resultados de la resistencia mecánica.

20

Tabla 26

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rallado (gramos)
17 comparativo	40	225
18 según la invención	45	300

El producto 18 mejora claramente la resistencia mecánica de la pintura.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización en una composición de tipo pintura, como aditivo que mejora la durabilidad de la composición, de un sol orgánico de cerio que consiste en partículas de cerio en forma de aglomerados de cristalitas cuyo d_{80} es a lo sumo igual a 10 nanometros, en un sistema ácido anfífilo y en una fase orgánica, comprendiendo el sistema ácido anfífilo al menos un ácido de 11 a 15 átomos de carbono, el cual presenta al menos una ramificación en posición alfa, beta, gamma o delta del átomo portador del hidrógeno ácido.
- 10 3. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada porque** las partículas del sol de cerio tienen un tamaño de a lo sumo 100 nanometros.
- 15 4. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el sol de cerio comprende partículas de cerio en forma de aglomerados de cristalitas cuyo d_{80} es a lo sumo igual a 8 nanometros.
- 5 5. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el 80% (en masa) de los aglomerados comprende de 3 a 4 cristalitas.
6. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la relación molar entre el o los ácidos del sistema anfífilo y el elemento cerio está comprendido entre 1/5 y 4/5.
7. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el sistema ácido anfífilo contiene ácido isoesteárico.
- 20 8. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el contenido en cerio en la composición, expresado en óxido de cerio, es a lo sumo 25%, preferentemente a lo sumo 3% en peso en relación con el conjunto de la composición.
9. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la composición es una composición, especialmente un lasur, reticulable con los UV.