



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 559**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 5/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03755208 .0**

96 Fecha de presentación : **27.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1517966**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54

Título: **Composición a base de una pintura acuosa, especialmente de un lasur o de un barniz, y de una dispersión coloidal acuosa de cerio.**

30

Prioridad: **28.05.2002 FR 02 06498**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2011

73

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

72

Inventor/es: **Bousseau, Jean-Noel;**
Fauchadour, David y
Tolla, Bruno

74

Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 367 559 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

Composición a base de una pintura acuosa, especialmente de un lasur o de un barniz, y de una dispersión coloidal acuosa de cerio

5 La presente invención se refiere a una composición a base de una pintura acuosa, especialmente de un lasur o de un barniz, y de una dispersión coloidal acuosa de cerio.

10 Actualmente se utilizan numerosas sustancias en la industria del mueble, de la carpintería, del parquet y de la construcción para proteger a la madera de las degradaciones debidas a la luz y a las inclemencias climáticas especialmente. Se sabe que los rayos UV combinados con el agua y el oxígeno tienen el efecto de decolorar rápidamente la madera. Por otra parte, cuando la madera se utiliza muy particularmente en el exterior es necesario protegerla también contra el desarrollo de algas, hongos y diversos micro-organismos.

Las pinturas y especialmente los lasures y los barnices se emplean normalmente para dicha protección de la madera.

15 Sin embargo, los lasures y barnices conocidos, que tienen fórmulas complejas a base de productos orgánicos como los complejos de isocianatos por ejemplo, de productos minerales como los óxidos de hierro, o incluso de aditivos protectores como los absorbentes de rayos UV (benzotriazol por ejemplo) presentan una durabilidad o un efecto de protección frente a los rayos UV que no es totalmente satisfactorio. Los absorbentes de UV orgánicos se pueden degradar efectivamente con el tiempo, pueden migrar a la superficie o ser lavados por las inclemencias climáticas. Los absorbentes de UV minerales conocidos, tales como los dióxidos de titanio necesitan ser utilizados en concentraciones suficientemente elevadas para ser eficaces frente a los rayos UV pero el aumento de las concentraciones se hace en detrimento de la transparencia, de la resistencia al agua o de la resistencia mecánica del barniz o del lasur. Por otra parte, se observa un desarrollo cada vez más importante de las formulaciones reticulables con rayos UV. Ahora bien, los absorbentes UV orgánicos, pueden bloquear la reticulación de las formulaciones después de su aplicación sobre la madera.

25 Finalmente, por razones ecológicas y de facilidad de empleo, hay una demanda cada vez más apremiante de formulaciones acuosas para las que no son trasladables las soluciones desarrolladas para las formulaciones orgánicas.

30 Existe por tanto la necesidad de pinturas y lasures o barnices acuosos con una durabilidad más elevada. Esta necesidad existe no solamente en la industria de la madera como se ha indicado antes sino también en otros campos como la cosmética, la protección de tintas, de fibras o de tejidos, de pigmentos fotosensibles o más generalmente de todo volumen situado detrás de una superficie que necesite ser protegida de las acciones perjudiciales de los rayos UV, del agua y del oxígeno o de uno de estos elementos.

El objetivo de la invención es por tanto mejorar esta durabilidad.

35 Con este fin, la composición de la invención se caracteriza porque comprende la mezcla de una pintura acuosa y de una dispersión coloidal acuosa de un compuesto de cerio, presentando esta dispersión un pH de al menos 7 y comprendiendo un ácido orgánico que tiene al menos tres funciones ácidas y cuyo tercer pK es como máximo 10 o una sal de este ácido, y amoníaco o una amina.

Las composiciones de la invención que incorporan dicha dispersión coloidal presentan una resistencia al agua y una resistencia mecánica que están mejoradas, lo que aumenta así su vida útil o la duración de su presencia sobre el sustrato que protegen. Su resistencia al envejecimiento se puede aumentar también.

40 Por otra parte, en el caso de composiciones a base de resinas alquídicas en emulsión, la dispersión coloidal según la invención tiene un efecto secante, es decir desempeña el papel de catalizador de la reticulación.

Además, la presencia de una dispersión coloidal según la invención permite conservar las ventajas descritas anteriormente para las composiciones reticulables con los rayos UV.

45 Otras características, detalles y ventajas de la invención aparecerán más claramente con la lectura de la descripción que sigue, así como con los diversos ejemplos concretos pero no limitantes destinados a ilustrarla.

50 En la presente descripción el término « pintura » se emplea en un sentido amplio para designar todo revestimiento de naturaleza polimérica depositado sobre un sustrato y que puede tener especialmente una función de protección de éste, y más particularmente para designar las pinturas acuosas propiamente dichas, los barnices y los lasures. Los términos « lasur » y « barniz » tienen el sentido habitual en el campo técnico contemplado en esta memoria. Se debe precisar para el lasur que generalmente se trata de una formulación o composición transparente o semi-transparente aplicada sobre la madera o sobre el sustrato y destinada a protegerlos y por tanto el contenido en extracto seco puede ser del orden del 10 % en peso o del orden del 40 % a 50 % en peso según se trate de un lasur primario o de un lasur de acabado. Para el barniz se trata de una formulación o de una composición más concentrada que para el lasur.

- Se pueden citar así como pinturas relacionadas con la presente invención, las pinturas a base de las siguientes resinas en emulsión: resinas alquídicas de las que la más corriente se denomina gliceroftálica; las resinas modificadas con aceite de alta o corta longitud; las resinas acrílicas derivadas de los ésteres del ácido acrílico (metílico o etílico) y metacrílico eventualmente copolimerizados con el acrilato de etilo, acrilato de etil-2 hexilo o de butilo así como las resinas acrílicas-isocianatos; las resinas vinílicas como por ejemplo el acetato de polivinilo, el cloruro de polivinilo, el butiralpolivinílico, el formalpolivinílico, y los copolímeros cloruro de vinilo y acetato de vinilo o cloruro de vinilideno; las resinas aminoplásticas o fenólicas son las modificadas más frecuentemente; las resinas poliésteres; las resinas de poliuretano; las resinas epoxi; las resinas de silicona; las resinas celulósicas o nitrocelulósicas.
- La invención se aplica de una manera general a todo tipo de pinturas acuosas, especialmente a todo tipo de lasures o de barnices, utilizados sobre todo sustrato. Este sustrato puede ser especialmente la madera o los metales, en este último caso por ejemplo la invención se puede aplicar a las pinturas para automóviles. El sustrato puede ser también un vidrio, del tipo de los vidrios utilizados en la construcción o de los vidrios destinados a contener productos o materiales foto-sensibles. Otros sustratos posibles son los revestimientos protectores de embalaje orgánicos o minerales, especialmente cuando se busca conservar la transparencia en el dominio de la luz visible. Como otros sustratos se pueden mencionar también las fibras o los tejidos. Así se puede utilizar la invención en la protección de fibras o de tejidos para el revestimiento de estos con composiciones que comprenden un ligante orgánico o una resina en emulsión del tipo descrito precedentemente y una dispersión acuosa de cerio.
- 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 rayos UV, es decir los lasures que inmediatamente después de su depósito sobre el sustrato, especialmente sobre la madera, son sometidos a un tratamiento con rayos ultra-violeta para su secado.
- Se observará finalmente que las composiciones de pinturas, lasures y barnices obtenidas por la realización de la invención responden a las exigencias ecológicas por el carácter no ecotóxico del óxido de cerio.
- Las expresiones « dispersión coloidal acuosa de un compuesto de cerio » o « dispersión acuosa de cerio » o « sol de cerio » designan todo sistema constituido por finas partículas sólidas de un compuesto de cerio, de dimensiones coloidales, en suspensión en una fase líquida acuosa. Estas partículas pueden contener, además, eventualmente cantidades residuales de iones ligados o adsorbidos tales como por ejemplo iones nitratos, acetatos o iones amonio. Por dimensiones coloidales, se entienden las dimensiones comprendidas entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 500 nm. Se observará que en una dispersión de este tipo, el cerio se puede encontrar o bien totalmente bajo la forma de coloides, o bien simultáneamente bajo la forma de iones y bajo la forma de coloides.
- El cerio está presente en la dispersión generalmente bajo la forma de óxido y/o de óxido hidratado (hidróxido) de cerio.
- Las partículas de la dispersión de cerio tienen con preferencia un tamaño de 200 nm como máximo, más particularmente de 100 nm como máximo. Este tamaño puede ser todavía más particularmente de 10 nm como máximo. Los tamaños dados aquí se determinan por contaje fotométrico a partir de un análisis por METHR (Microscopía electrónica por transmisión con alta resolución) completado si fuera necesario por crio-microscopía.
- Las dispersiones coloidales utilizadas en el marco de la invención presentan características específicas. Ellas comprenden por una parte un ácido específico y por otra parte una base que es amoniaco o una amina. Presentan finalmente un pH particular.
- Como se ha indicado anteriormente, el ácido es un ácido orgánico, es decir que comprende al menos una cadena de átomos de carbono, bien entendido que puede comprender sin embargo heteroátomos. Además, este ácido debe comprender al menos tres funciones ácidas y su tercer pK es 10 como máximo. Más particularmente, este tercer pK puede ser 7 como máximo.
- La dispersión de la invención puede comprender o bien un ácido tal como se ha definido antes, o bien una sal de este ácido. Esta sal puede ser más particularmente una sal alcalina.
- En la dispersión de la invención, el ácido está en interacción con el catión cerio mediante todo tipo de enlace químico. Por este hecho, el ácido está por tanto presente sobre las partículas, o en el seno de las partículas de los compuestos de cerio pero también puede estar presente en la fase acuosa.
- Como ácido conveniente, se puede citar muy particularmente el ácido cítrico.
- La tasa de ácido en la dispersión expresada por la relación moles de ácido/moles de cerio puede estar comprendida por ejemplo entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,5, más particularmente entre 0,2 y 0,5. Es preciso hacer notar aquí que esta tasa depende del tamaño de las partículas de la dispersión, siendo esa tasa tanto más débil cuando más aumenta el tamaño de las partículas. Se observará aquí que el límite inferior de esa tasa es aquel por debajo del cual no hay estabilidad de la dispersión. El límite superior depende de hecho de la solubilidad del

ácido utilizado y también de la cantidad máxima de ácido más allá de la cual existe el riesgo de que la dispersión se transforme en gel.

5 Como se ha indicado antes, la dispersión comprende también una base que puede ser amoníaco pero también una amina. Puede convenir todo tipo de amina, primaria, secundaria o terciaria. Se observará que es posible utilizar amino-alcoholes como por ejemplo el 2-amino-2-metil-1-propanol.

Las dispersiones utilizadas en el marco de la invención presentan un pH de al menos 7 y que está comprendido con preferencia entre 7,5 y 9,5, más particularmente entre 7,5 y 9. Un pH de al menos 7,5 permite tener una eficacia mayor de los ingredientes utilizados clásicamente en las pinturas.

10 Las dispersiones que convienen para la realización de la invención pueden ser las descritas en la solicitud de patente WO 01/38225.

15 Se pueden preparar también dispersiones utilizables en el marco de la invención partiendo de dispersiones coloidales de cerio a las que se añade un ácido (por ejemplo el ácido cítrico) y una base (amoníaco o amina) tales como los definidos antes de manera que se obtenga el valor de pH necesario. Se puede añadir el ácido a la dispersión de partida en un primer tiempo y después la base en un segundo tiempo. Sin embargo es posible añadir el ácido y la base simultáneamente. La dispersión coloidal de partida se podrá haber obtenido por ejemplo por los procedimientos descritos en las solicitudes de patentes europeas EP 206906, EP 208581, EP 316205, EP 700870 y EP 700871. Se pueden utilizar muy particularmente las dispersiones coloidales obtenidas por termohidrólisis de una solución acuosa de una sal de cerio IV tal como un nitrato, en medio ácido especialmente. Dicho procedimiento está descrito en las solicitudes de patente europea EP 239477 o EP 208580. En esta última solicitud por ejemplo se prepara primero una dispersión coloidal de un compuesto de cerio IV haciendo reaccionar una solución acuosa de sal de cerio IV con una base, después se trata térmicamente esta dispersión con lo que se obtiene un precipitado. Este precipitado se puede volver a poner en suspensión en agua y dar así una dispersión coloidal que se puede utilizar en la presente invención después de la adición del ácido y de la base como se ha indicado antes.

25 La preparación de la composición según la invención se hace por simple mezcla de la dispersión coloidal con la pintura, especialmente el lasur o el barniz. La cantidad de dispersión coloidal utilizada es función del contenido

El documento WO9801392 se refiere a partículas de dióxido de titanio recubiertas al menos parcialmente: con una primera capa de al menos un compuesto de cerio y/o de hierro; y con una segunda capa de al menos un óxido, hidróxido u oxohidróxido metálico. Se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de estas partículas y a su utilización como agente anti-UV. final deseado de óxido de cerio en la composición. Este contenido puede ser cualquiera. Se puede observar que es posible trabajar con contenidos elevados de cerio sin perjudicar por ello a la resistencia al agua ni a la resistencia mecánica de la pintura, del lasur o del barniz. Generalmente, se utiliza una dispersión coloidal en cantidad tal que el contenido en óxido de cerio sea como máximo del 25 % en peso, con preferencia como máximo del 10 % en peso y todavía más preferiblemente como máximo del 3 % en peso con respecto al conjunto de la composición. Esta cantidad es suficiente para permitir tener al mismo tiempo una pintura, un lasur o un barniz que asegure una protección eficaz del sustrato, especialmente de la madera, contra los rayos UV y que presente una durabilidad reforzada.

Ahora se van a dar ejemplos.

En estos ejemplos se ponen en práctica los ensayos y el sol de cerio descritos más adelante.

Colorimetría

40 Condiciones de medida:

Las medidas colorimétricas se efectúan siguiendo la norma ISO 7724 con ayuda de un espectrocolorímetro MINOLTA CM 3610D.

Las condiciones de medida son las siguientes:

- reflexión especular incluida (se mide toda la intensidad retrodifundida),
- 45 - los rayos ultravioleta se filtran al 100 %,
 - los resultados se expresan bajo el par iluminador/observador C/10°.

Las medidas se han realizado sobre cartas de contraste, siendo aplicada la pintura a 150 micras (pintura en estado húmedo). Con el fin de medir la transparencia, se efectúan las medidas sobre el fondo negro de las cartas de contraste.

50 Resistencia al agua

Condiciones de medida:

La resistencia al agua se evalúa mediante una medida del ángulo de contacto entre una gota de agua y la pintura o el lasur con ayuda de un goniómetro RAME & HART. Cuanto más elevado es el ángulo de gota, más hidrófobos son la pintura o el lasur y por tanto menos sensibles al agua. Las pinturas o lasures se aplican sobre una carta de contraste, las pinturas o lasures se aplican en película con un espesor de 150 micras.

5 Envejecimiento

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

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

- Temperatura de la cámara: 60 °C,

10 - Ciclo de funcionamiento: 4 horas de irradiación en fase seca a una temperatura de 60 °C y después 4 horas de condensación en la oscuridad a una temperatura de 60 °C.

Se aporta la humedad recalentando una bandeja de agua situada en el fondo del aparato (se produce por tanto vapor de agua) y después esta agua se condensa sobre las placas de pinturas.

Resistencia mecánica

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

15 Se realiza una medida de la dureza de la hoja de lasur con ayuda del ensayo de dureza Persoz. Este ensayo se realiza según la norma NFT 30-016 (pinturas y barnices - medida de la dureza de una hoja de pintura o de barniz con ayuda del péndulo de PERSOZ). Este ensayo se realiza sobre las hojas de barniz aplicadas a 150 µm o 300 µm (pintura en estado húmedo) con ayuda de un aplicador de espesor calibrado sobre las placas de vidrio. El principio de caracterización es medir el tiempo de amortiguación de un péndulo en reposo, por intermedio de dos bolas de
20 acero, sobre la hoja a estudiar. La dureza se expresa en segundos (tiempo de una oscilación), lo que corresponde al número de oscilaciones del péndulo cuando éste se inclina 12° con respecto a la normal de partida y 4° lo que corresponde al final del ensayo.

25 Una medida de la resistencia al rayado se realiza con ayuda de un esclerómetro BRAIVE. El esclerómetro es un estilote provisto de una punta de tungsteno sobre la cual se aplica una presión variable con ayuda de un resorte calibrado (la presión se expresa en gramos). La resistencia al rayado es la presión máxima (en gramos) a la que la punta de tungsteno del estilote no deja ningún rastro. Este ensayo se realiza sobre las hojas de barniz aplicadas a 150 µm (pintura en estado húmedo) con ayuda de un aplicador de espesor calibrado sobre placas de vidrio.

Ensayo de resistencia a la metil-etil-cetona (MEC)

30 La reticulación en volumen de las hojas de barniz se ensaya por una resistencia a la metil-etil-cetona (rub-test); se aplica un algodón hidrófilo embebido de disolvente sobre la pintura y se anota el número de idas y vueltas efectuadas antes de que se produzca la destrucción de la pintura.

Ensayo de medida de la velocidad de reticulación de los ligantes alquídicos por consumo de oxígeno

35 La reacción de reticulación de los polímeros alquídicos es una reacción de oxidación con el oxígeno del aire. En el caso presente los ensayos se aplican a 150 µm húmedos con ayuda de un aplicador de espesor calibrado sobre placas de aluminio. Estas placas se introducen a continuación en un tubo de ensayo estanco. Al cabo de 24 horas, la variación de la relación volúmica %O₂/%N₂ se mide por cromatografía en fase gaseosa con ayuda de un microcromatógrafo de marca microGC M200 de la compañía MTI. La relación disminuye en razón del consumo de oxígeno debido a la reticulación del polímero alquídico. La velocidad de secativación se expresa en porcentaje de variación de esta relación %O₂/%N₂ con respecto a la %O₂/%N₂ inicial por hora y por m² de barniz.

40 Sol de cerio

En los ejemplos que siguen el sol de cerio utilizado se ha preparado de la siguiente manera. Un precipitado de CeO₂, preparado según el ejemplo 1 de la solicitud de patente EP 208580, se dispersa en agua desmineralizada, con el fin de obtener una dispersión de CeO₂. La dispersión se deja en reposo a temperatura ambiente durante una noche (16 horas).

45 Esta dispersión presenta una concentración de 103,7 g.l⁻¹ y su pH es 1,35.

A 100 ml de esta dispersión coloidal así preparada, se adicionan 5,07 g de ácido cítrico sólido monohidratado, calidad Prolabo Rectapur, a una relación en masa de ácido cítrico monohidratado/CeO₂ de 0,49. La masa molar del ácido cítrico monohidratado utilizado es igual a 210,14 g.mol⁻¹ y la relación en moles de ácido cítrico/Ce se determina que es igual a 0,40.

50 El sistema se homogeniza durante 60 minutos aproximadamente. Se añade a este último sistema, una cantidad suficiente de amoníaco, de concentración igual a 10,8 M, para obtener un pH de 8,7. La dispersión obtenida presenta una concentración del orden de 95 g.l⁻¹ en CeO₂.

La dispersión está compuesta de partículas monodispersas con un tamaño del orden de 7- 9 nm.

Para el conjunto de los ejemplos el absorbente de UV orgánico es el Tinuvin 1130 de la compañía Ciba y el absorbente de UV mineral (óxido de titanio) es el Hombitec RM 400 de la compañía Sachtleben.

Ejemplo 1

- 5 Este ejemplo se refiere a un lasur de formulación clásica del tipo estireno-acrílico cuya formulación está descrita en la tabla nº 1 que sigue:

Tabla 1

productos	masa	descripción
DS913 (Rhodia)	56,34	látex estireno-acrílico
agua	11,97	
monopropilen-glicol	2,57	
Proxel GXL (Zeneca)	0,10	
Tego 1488 (Goldsmidt)	0,20	anti-espuma
<u>premezcla 1</u>		
Rhodoline RH5210 (Rhodia)	4,41	agente espesante
Rhodoline DP 1210 (Rhodia)	0,31	agente dispersante
Tego 1488	0,20	antiespuma
Dowanol DPnB (Degussa)	4,11	agente coalescente
agua	4,23	
Acematt OK 412 (Degussa)	2,40	sílice
<u>premezcla 2</u>		
Rhodoline RH5210 (Rhodia)	1,46	agente espesante
Troysol lac (Troy)	0,40	agente anti-cráter
Woodol 100 (Provigen)	2,04	agente anti-fúngico
agua	9,28	
total	100	extracto seco másico: 28 % pH = 7,2

- 10 La dispersión coloidal se incorpora por simple mezcla a un contenido de 1,4 % en materia activa (óxido de cerio) con respecto al total de la formulación. Se incorpora un absorbente UV orgánico de la misma manera que precedentemente a un contenido de 1 % con respecto al total para dar una formulación comparativa (2). Se incorpora un absorbente UV mineral de la misma manera que precedentemente a un contenido de 1,4 % en materia seca con respecto al total para dar una formulación comparativa (3).

- 15 Las formulaciones así realizadas se aplican sobre diferentes soportes y sufren un acondicionamiento al aire en atmósfera controlada (21 °C +/- 2 °C, 55 % +/- 5 % de humedad relativa) durante una semana antes de su evaluación.

Los resultados se dan en la tabla 2 que sigue.

Tabla 2

Formulación	Descripción
1 comparativa	lasur estireno-acrílico sin absorbente UV
2 comparativa	lasur con 1 % de absorbente UV orgánico
3 comparativa	lasur con 1,4 % de absorbente UV mineral
4 según la invención	lasur con 1,4 % de sol de cerio (óxido de cerio)

- 20 Los resultados de las medidas colorimétricas se dan en la tabla 3 que sigue.

Tabla 3

Formulación	Fondo negro		
	L*	a*	b*
1 comparativa	28,2	0,19	-0,09
2 comparativa	28,3	0,17	-0,03
3 comparativa	34,9	-0,06	-7,07
4 según la invención	28,6	0,02	-0,03

Se constata a partir de la tabla 3 que el tinte de los lasures según la invención que comprenden un sol no sufre prácticamente ninguna variación.

Los resultados de las medidas de la resistencia al agua se dan en la tabla 4 que sigue.

5

Tabla 4

Formulación	Ángulo de contacto (°)
1 comparativa	63
2 comparativa	59
3 comparativa	66
4 según la invención	70

Se señala una mejora de la resistencia al agua para el lasur según la invención que comprende un sol lo que le hace por sí mismo hidrófobo.

10

La resistencia al agua se evalúa también mediante una medida del cambio de tinte (dE^*) del lasur después de contacto con el agua. Los ensayos se evalúan por colorimetría antes y después de 15 minutos de contacto entre el lasur aplicado y una gota de agua. Cuanto más elevada es la diferencia de tinte, más hidrófilo es el lasur y por tanto más sensible al agua. Los lasures se aplican sobre cartas de contraste con un espesor de 150 μm húmedo; las medidas colorimétricas se realizan sobre un fondo negro.

Los resultados se dan en la tabla 5 que sigue.

15

Tabla 5

Formulación	Diferencia de tinte después de 15 minutos de contacto
1 comparativa	7,6
2 comparativa	9,4
3 comparativa	17,7
4 según la invención	3,9

Se señala una mejora de la resistencia al agua para el lasur según la invención que comprende un sol de cerio.

La tabla 6 que sigue recapitula los resultados de la resistencia mecánica.

Tabla 6

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)
1 comparativa	30
2 comparativa	30
3 comparativa	31
4 según la invención	50

El producto 4 mejora claramente la resistencia mecánica del lasur.

5 La tabla 7 que sigue recapitula los resultados de envejecimiento obtenidos a partir de un ensayo del tipo QUVA. Los lasures se han aplicado sobre placas de pino marítimo con ayuda de una brocha de forma que tengan un gramaje de 325 g/m².

Se anota la diferencia de tinte (dE*) a dos tiempos de exposición: 40 ciclos y 340 ciclos.

Tabla 7

Formulación	dE* a 40 ciclos de exposición	dE* a 340 ciclos de exposición
1 comparativa	26	30
2 comparativa	12	24
3 comparativa	8	22
4 según la invención	10	18

Los tiempos se expresan en ciclos de 8 horas.

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

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a un lasur de formulación industrial clásica para acabado exterior de tipo acrílico-poliuretano dispersado que tiene por referencia comercial AZ930 y que procede de la compañía ARCH COATI NGS France.

15 La dispersión coloidal se incorpora por simple mezcla a un contenido de 1,9 % en materia activa (óxido de cerio) con respecto al total de la formulación. Se incorpora un absorbente UV orgánico de la misma manera que precedentemente a un contenido de 1 % con respecto al total para dar la formulación comparativa (6).

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

Tabla 8

Formulación	Descripción
5 comparativa	lasur AZ930 sin absorbente UV
6 comparativa	lasur con 1 % de absorbente UV orgánico
7 según la invención	lasur con 1,9 % de sol de cerio (óxido de cerio)

20

Los resultados de las medidas de la resistencia al agua se dan en la tabla 9 que sigue.

Tabla 9

Formulación	Ángulo de contacto (°)
5 comparativa	69
6 comparativa	69
7 según la invención	81

25 Se señala una mejora de la resistencia al agua, incluso un efecto perlante para el lasur según la invención que comprende un sol de cerio lo que hace al lasur hidrófobo.

La tabla 10 que sigue recapitula los resultados de la resistencia mecánica.

Tabla 10

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rayado (gramos)
5 comparativa	89	110
6 comparativa	75	180
7 según la invención	146	260

El producto 7 mejora claramente la resistencia mecánica del lasur.

Ejemplo 3

5 Este ejemplo se refiere a una pintura decorativa brillante clásica a base de látex acrílico que tiene una concentración pigmentaria volúmica de 16 % así como un extracto seco másico de 49 %.

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

10

Tabla 11

Formulación	Descripción
8 comparativa	pintura brillante a base de látex acrílico sin absorbente UV
9 según la invención	pintura con 1,5 % de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las medidas de la resistencia al agua se dan en la tabla 12 que sigue.

Tabla 12

Formulación	Ángulo de contacto (°)
8 comparativa	17
9 según la invención	48

15 Se señala una mejora de la resistencia al agua para la pintura según la invención que comprende un sol de cerio lo que la hace menos hidrófila.

La tabla 13 que sigue recapitula los resultados de la resistencia mecánica.

Tabla 13

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rayado (gramos)
8 comparativa	37	50
9 según la invención	41	75

20 El producto 9 mejora la resistencia mecánica de la pintura.

Ejemplo 4

Este ejemplo se refiere a una pintura decorativa satinada clásica a base de látex acrílico que tiene una concentración pigmentaria volúmica de 28 % así como un extracto seco másico de 53 %.

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

Tabla 14

Formulación	Descripción
10 comparativa	pintura satinada a base de látex acrílico sin absorbente UV
11 según la invención	pintura con 1,5 % de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las medidas de la resistencia al agua se dan en la tabla 15 que sigue.

Tabla 15

Formulación	Ángulo de contacto (°)
10 comparativa	59
11 según la invención	67

5

Se señala una mejora de la resistencia al agua para la pintura según la invención que comprende un sol de cerio lo que la hace menos hidrófila. La tabla 16 que sigue recapitula los resultados de la resistencia mecánica.

Tabla 16

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rayado (gramos)
10 comparativa	55	75
11 según la invención	60	125

10 El producto 11 mejora la resistencia mecánica de la pintura.

Ejemplo 5

Este ejemplo se refiere a una pintura decorativa respirante mate para aplicación exterior clásica a base de látex estireno-acrílico que tiene una concentración pigmentaria volúmica de 48 % así como un extracto seco másico de 61 %.

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

Tabla 17

Formulación	Descripción
12 comparativa	pintura respirante mate exterior a base de látex estireno acrílico sin absorbente UV
13 según la invención	pintura con 1,5 % de sol de cerio (óxido de cerio)

20

Los resultados de las medidas de la resistencia al agua se dan en la tabla 18 que sigue.

Tabla 18

Formulación	Ángulo de contacto (°)
12 comparativa	79
13 según la invención	90

25 Se señala una mejora de la resistencia al agua, incluso un efecto perlante para la pintura según la invención que comprende un sol de cerio lo que la hace por sí misma hidrófoba.

La tabla 19 que sigue recapitula los resultados de la resistencia mecánica.

Tabla 19

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rayado (gramos)
12 comparativa	30	200
13 según la invención	37	225

Se señala para el producto 13 una mejora de la resistencia mecánica de la pintura.

Ejemplo 6

5 Este ejemplo se refiere a una pintura decorativa respirante mate para aplicación interior clásica a base de látex estireno-acrílico que tiene una concentración pigmentaria volúmica de 66 % así como un extracto seco másico de 61 %.

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

Tabla 20

Formulación	Descripción
14 comparativa	pintura respirante mate interior a base de látex estireno acrílico sin absorbente UV
15 según la invención	pintura con 1,5 % de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las medidas de la resistencia al agua se dan en la tabla 21 que sigue.

15

Tabla 21

Formulación	Ángulo de contacto (°)
14 comparativa	93
15 según la invención	103

Se señala una mejora de la resistencia al agua, incluso un efecto perlante para la pintura según la invención que comprende un sol de cerio lo que la hace por sí misma hidrófoba.

La tabla 22 que sigue recapitula los resultados de la resistencia mecánica.

20

Tabla 22

Formulación	Dureza PERSOZ (segundos)	Resistencia al rayado (gramos)
14 comparativa	59	120
15 según la invención	72	130

El producto 15 mejora la resistencia mecánica de la pintura.

Ejemplo 7

25 Este ejemplo se refiere a una emulsión alquídica de denominación comercial URADIL AZ554Z50 fabricada por la compañía DSM que tiene un extracto seco másico de 50 %.

La dispersión coloidal se incorpora por simple mezcla a un contenido de 0,35 % en materia activa (óxido de cerio) con respecto al total de la emulsión. Las formulaciones así realizadas se aplican sobre placas de vidrio con un espesor de 300 µm húmedo con ayuda de un aplicador de espesor calibrado y sufren un acondicionamiento al aire en atmósfera controlada (21 °C +/- 2 °C, 55 % +/- 5 % de humedad relativa).

Tabla 23

Formulación	Descripción
16 comparativa	emulsión URADIL AZ554Z50 sin sol de cerio
17 según la invención	emulsión con 0,35 % de sol de cerio (óxido de cerio)

Los resultados de las medidas de dureza Persoz efectuadas después de 24 horas y 41 horas de secado se dan en la tabla 24 que sigue.

Tabla 24

Formulación	Dureza a las 24 horas	Dureza a las 41 horas
16 comparativa	11	18
17 según la invención	15	22

5

Se señala una mejora de la dureza Persoz lo que da a entender que el sol de cerio aumenta el estado de reticulación de la hoja de polímero alquídico.

La tabla 25 que sigue recapitula los resultados de la resistencia a la metil- etil-cetona después de 41 horas de secado.

10

Tabla 25

Formulación	Resistencia a la MEC (rub-test)
16 comparativa	2
17 según la invención	6

El producto 17 mejora la resistencia a la metil-etil-cetona lo que da a entender que el estado de reticulación en el corazón del polímero alquídico se mejora por el sol de cerio.

15

La tabla 26 que sigue recapitula las medidas de velocidad de reacción de reticulación de la emulsión alquídica mediante medidas de consumo de oxígeno.

Tabla 26

Formulación	Reactividad de la secativación (% de variación %O ₂ /%N ₂ /h/m ² de lasur)
16 comparativa	22
17 según la invención	38

El producto 17 a base de sol de cerio acelera la reticulación del polímero alquídico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición, caracterizada porque comprende la mezcla de una pintura acuosa y de una dispersión coloidal acuosa de un compuesto de cerio, presentando esta dispersión un pH de al menos 7 y comprendiendo un ácido orgánico que tiene al menos tres funciones ácidas y cuyo tercer pK es como máximo 10 o un sal de este ácido, y amoníaco o una amina.
2. La composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la pintura es un lasur, especialmente un lasur reticulable con los rayos UV.
3. La composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la pintura tiene una base de una resina en emulsión de tipo alquídico.
- 10 4. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el pH de la dispersión coloidal está comprendido entre 7,5 y 9,5.
5. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la relación de moles de ácido /moles de cerio está comprendida entre 0,01 y 1,5.
6. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el ácido es el ácido cítrico.
- 15 7. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el contenido en cerio en la composición, expresado en óxido de cerio, es como máximo 25 %, con preferencia como máximo 10 %, en peso, con respecto al conjunto de la composición.
8. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el tamaño de las partículas de la dispersión coloidal es como máximo de 100 nm, más particularmente como máximo de 10 nm.
- 20 9. Un procedimiento de preparación de una composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se mezcla una pintura acuosa con una dispersión coloidal acuosa de un compuesto de cerio, presentando esta dispersión un pH de al menos 7 y comprendiendo un ácido orgánico que tiene al menos tres funciones ácidas y cuyo tercer pK es como máximo 10 o una sal de este ácido, y amoníaco o una amina.
- 25 10. El procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la dispersión utilizada se obtiene por adición a una dispersión coloidal acuosa de un compuesto de cerio de partida, del ácido y de la base mencionados hasta la obtención de un pH de al menos 7.