

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 780**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2007 E 07846997 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2099873**

54 Título: **Agente mateante**

30 Prioridad:

07.12.2006 US 873365 P

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

08.01.2016

73 Titular/es:

**GRACE GMBH & CO. KG (100.0%)
IN DER HOLLERHECKE 1
67545 WORMS, DE**

72 Inventor/es:

**KRETZSCHMAR, MARKUS y
LEHNERT, HANS-RUDOLF**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 555 780 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

Agente mateante

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a agentes mateantes de óxido inorgánico recubierto con cera útiles para la producción de recubrimientos, a formulaciones de recubrimientos fabricadas con los mismos y a los recubrimientos mateados resultantes.

10

Antecedentes de la invención

Es bien conocido que las ceras micronizadas impartirán características deseables a películas o recubrimientos de pintura o laca (por ejemplo, flexibilidad, tacto o brillo). También se ha usado óxido inorgánico en partículas para impartir mateado a los recubrimientos. Cuando una partícula de óxido inorgánico se recubre/impregna con cera mediante un procedimiento que se realiza habitualmente triturando conjuntamente las partículas de óxido y la cera en un molino de energía de fluido (micronizador), los beneficios del producto posterior están disponibles inmediatamente. La cera puede mejorar la compatibilidad de las partículas de óxido con la pintura o la laca evitando la interacción con otros componentes de la formulación, pero otra función es evitar la formación de sedimento duro durante el almacenamiento, que no es redispersable. Mientras que el mecanismo por el que se proporciona esta protección no se entiende aún en su totalidad, su beneficio para el fabricante de pinturas o lacas está ampliamente reconocido, debido a que si se forman sedimentos duros que no pueden redispersarse, no pueden realizarse ninguno de los beneficios descritos anteriormente.

Se divulgan en la literatura, en general, dos tipos de partículas de óxido recubiertas con cera. La patente del Reino Unido N° 798.621 divulga un agente mateante de sílice producido mediante molido conjunto de gel de sílice de densidad intermedia con una cera microcristalina en un molino de energía de fluido. La patente del Reino Unido N° 1.236.775 enseña que puede prepararse un agente mateante tratando sílice precipitada con una emulsión o dispersión acuosa de una cera, incluidos materiales termoplásticos. Las propiedades de los agentes mateantes de sílice preparados mediante la denominada ruta de comicronización "en seco" se han mejorado adicionalmente añadiendo ácidos grasos (patente del Reino Unido N° 1.461.511) o ceras de polietileno sintético de peso molecular variable (patente de Estados Unidos N° 4.097.302) a la cera microcristalina antes de su alimentación al molino de energía de fluido. Lo primero mejora la dispersabilidad de los productos recubiertos con cera, mientras que lo último muestra productos que tienen características de sedimentación mejoradas en comparación con materiales comercialmente disponibles. Las rutas de procesamiento "en seco" descritas anteriormente usan temperaturas que exceden los puntos de fusión de las ceras o mezclas de ceras mientras que la patente de Reino Unido N° 1.538.474 divulga un procedimiento que puede producir satisfactoriamente sílices recubiertas con cera a temperaturas de micronización inferiores a 50 °C, en el que se usan ceras funcionales tales como éster de ácido montánico.

La patente de Estados Unidos N° 5.326.395 describe un agente mateante que usa una mezcla ternaria de ceras que incluye una cera microcristalina dura, una cera microcristalina plastificante y una cera de polietileno sintético, que recubre partículas de sílice. La solicitud de patente de Estados Unidos N° 2004/0047792 A1 se refiere a un agente mateante de sílice precipitada recubierta con cera en el que la cera puede incluir ceras de polietileno, ceras de Fischer-Tropsch o ceras de silicona.

La patente de Estados Unidos N° 6:761.764 B2 describe el uso de partículas de cera, sin un componente de óxido inorgánico, para su uso como agentes mateantes en diversos recubrimientos. Las ceras usadas incluyen una mezcla de ceras de olefina y otras diversas ceras.

Existe aún la necesidad en la industria de los recubrimientos de un agente mateante de óxido inorgánico que proporcione propiedades de mateado aceptables a la vez que también proporciona una resistencia a la abrasión y una estabilidad química mejoradas.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 ilustra la influencia de la cristalinidad de la cera sobre la resistencia a la abrasión de los recubrimientos según la presente invención.

La FIG. 2 ilustra la resistencia a la abrasión de recubrimientos según la presente invención en comparación con otros.

La FIG. 3 ilustra la eficacia de mateado de recubrimientos según la presente invención en comparación con otros en lacas para madera.

La FIG. 4 ilustra la eficacia de mateado de recubrimientos según la presente invención en comparación con otros en lacas UV.

La FIG. 5 ilustra la resistencia química de recubrimientos según la presente invención en comparación con otros.

65

Sumario

- 5 La presente invención se refiere a un agente mateante útil para la preparación de recubrimientos mateados que incluye óxido inorgánico en partículas y cera que recubre o impregna las partículas de óxido inorgánico, en el que la cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior.
- 10 La presente invención también se refiere a una formulación de recubrimiento útil para la preparación de recubrimientos mateados que incluye óxido inorgánico en partículas y cera que recubre o impregna las partículas de óxido inorgánico, en el que la cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior.
- 15 La presente invención también se refiere a un recubrimiento mateado que incluye óxido inorgánico en partículas y cera que recubre o impregna las partículas de óxido inorgánico, en el que la cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior.
- 15 Descripción de la invención
- Los términos a los que se refiere el presente documento se proporcionan con su significado aceptado en la industria a menos que se definan de otro modo en el presente documento.
- 20 El término "partículas" se usa para referirse a un sólido, bien singularmente o bien una colección del mismo (por ejemplo, polvo) e incluye esferoide(s), gránulo(s), fragmento(s) o trozo(s) de materia que tienen una forma o una superficie regular o irregular.
- 25 La expresión "óxidos inorgánicos" se usa para describir un compuesto binario de un elemento y oxígeno e incluye óxidos metálicos y semimetálicos. Los ejemplos de dichos óxidos pueden comprender SiO_2 , Al_2O_3 , AlPO_4 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 o mezclas de los mismos. Los óxidos inorgánicos mixtos incluyen SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 etc., que pueden prepararse mediante técnicas de preparación convencionales (por ejemplo, mezclado conjunto, precipitación conjunta, gelificación conjunta, etc.). Los óxidos pueden estar en una diversidad de formas, que incluyen gelificados, precipitados, pirógenos, coloidales, etc.
- 30 Los óxidos inorgánicos también pueden incluir minerales naturales, minerales procesados/activados, montmorillonita, atapulgita, bentonita, paligorskita, tierra de Fuller, diatomita, esmectita, hormita, arena de cuarzo, piedra caliza, caolín, arcilla esférica, talco, pirofilita, perlita, silicato de sodio, silicato de aluminio y sodio, silicato de magnesio, silicato de aluminio y magnesio, hidrogel de sílice, gel de sílice, sílice pirógena, sílice precipitada, sílice dialfítica, zeolita de alumina, tamices moleculares, tierra de diatomeas, sílice de fase inversa, arcilla blanqueante y mezclas de los mismos.
- 35 En una realización, la presente invención se refiere a un agente mateante útil para la preparación de recubrimientos mateados que comprende óxido inorgánico en partículas y cera recubriendo las partículas de óxido inorgánico, en el que dicha cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior. La cera puede poseer una cristalinidad de aproximadamente el 55 % o superior, preferentemente del 60 % o superior, más preferentemente del 70 % o superior e incluso más preferentemente del 80 % o superior. En otra realización la cera posee una cristalinidad del 90 % o superior (por ejemplo, el 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 o el 100 %). La cristalinidad del polímero se mide mediante calorimetría de barrido diferencial usando la norma ASTM E 793 (1985 (Rev. 1989)).
- 40 Las ceras de la presente invención que tienen la cristalinidad descrita en el presente documento incluyen polímeros que poseen regiones cristalinas y amorfas si la cristalinidad es inferior al 100 %. Los polímeros de la presente invención también pueden describirse como isotácticos o sindiotácticos, en comparación con polímeros atácticos, es decir, los polímeros poseen una disposición regular, y no irregular, de sus átomos o grupos pendientes. Por ejemplo, los polímeros muy cristalinos (por ejemplo, cristalinidad superior al 50 %) incluyen poliolefinas, poliestireno, poliamidas, policetonas, poliésteres y similares. Preferentemente, el polímero es una poliolefina, dado que estos polímeros funden a temperaturas inferiores. Las poliolefinas de la presente invención pueden incluir polialquilenos, tales como polietileno, polimetileno, polipropileno, polibuteno y similares, o mezclas de los mismos. Más preferentemente, una cera de la presente invención puede ser polietileno isotáctico y/o sindiotáctico, polipropileno o mezclas de los mismos, y son incluso más preferentes del tipo de polietileno. Las ceras adecuadas contienen cadenas poliméricas regulares que posibilitan una cristalinidad superior al 90 %. Las ceras adecuadas tienen una masa molecular promedio en peso de 1000 a 30.000 g/mol, con un punto de gota de 90 a 140 °C, preferentemente de 110 °C a 140 °C. Las ceras tienen viscosidades, medidas a una temperatura de 140 °C, no superiores a 1000 mPas, preferentemente de 10 a 500 mPas.
- 45 Las ceras de la presente invención que tienen la cristalinidad descrita en el presente documento incluyen polímeros que poseen regiones cristalinas y amorfas si la cristalinidad es inferior al 100 %. Los polímeros de la presente invención también pueden describirse como isotácticos o sindiotácticos, en comparación con polímeros atácticos, es decir, los polímeros poseen una disposición regular, y no irregular, de sus átomos o grupos pendientes. Por ejemplo, los polímeros muy cristalinos (por ejemplo, cristalinidad superior al 50 %) incluyen poliolefinas, poliestireno, poliamidas, policetonas, poliésteres y similares. Preferentemente, el polímero es una poliolefina, dado que estos polímeros funden a temperaturas inferiores. Las poliolefinas de la presente invención pueden incluir polialquilenos, tales como polietileno, polimetileno, polipropileno, polibuteno y similares, o mezclas de los mismos. Más preferentemente, una cera de la presente invención puede ser polietileno isotáctico y/o sindiotáctico, polipropileno o mezclas de los mismos, y son incluso más preferentes del tipo de polietileno. Las ceras adecuadas contienen cadenas poliméricas regulares que posibilitan una cristalinidad superior al 90 %. Las ceras adecuadas tienen una masa molecular promedio en peso de 1000 a 30.000 g/mol, con un punto de gota de 90 a 140 °C, preferentemente de 110 °C a 140 °C. Las ceras tienen viscosidades, medidas a una temperatura de 140 °C, no superiores a 1000 mPas, preferentemente de 10 a 500 mPas.
- 50 Los polímeros de la presente invención pueden sintetizarse usando cualquier procedimiento convencional que proporcione una cristalinidad superior al 50 %. Por ejemplo, pueden producirse poliolefinas usando polimerización de Ziegler-Natta o mediante la polimerización por catálisis con compuestos organometálicos. Preferentemente la polimerización por catálisis con compuestos organometálicos usa compuestos de tipo metaloceno. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo en las patentes de Estados Unidos N° 5.081.322; 5.643.846; 5.919.723;
- 55 Los polímeros de la presente invención pueden sintetizarse usando cualquier procedimiento convencional que proporcione una cristalinidad superior al 50 %. Por ejemplo, pueden producirse poliolefinas usando polimerización de Ziegler-Natta o mediante la polimerización por catálisis con compuestos organometálicos. Preferentemente la polimerización por catálisis con compuestos organometálicos usa compuestos de tipo metaloceno. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo en las patentes de Estados Unidos N° 5.081.322; 5.643.846; 5.919.723;
- 60 Los polímeros de la presente invención pueden sintetizarse usando cualquier procedimiento convencional que proporcione una cristalinidad superior al 50 %. Por ejemplo, pueden producirse poliolefinas usando polimerización de Ziegler-Natta o mediante la polimerización por catálisis con compuestos organometálicos. Preferentemente la polimerización por catálisis con compuestos organometálicos usa compuestos de tipo metaloceno. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo en las patentes de Estados Unidos N° 5.081.322; 5.643.846; 5.919.723;
- 65 Los polímeros de la presente invención pueden sintetizarse usando cualquier procedimiento convencional que proporcione una cristalinidad superior al 50 %. Por ejemplo, pueden producirse poliolefinas usando polimerización de Ziegler-Natta o mediante la polimerización por catálisis con compuestos organometálicos. Preferentemente la polimerización por catálisis con compuestos organometálicos usa compuestos de tipo metaloceno. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo en las patentes de Estados Unidos N° 5.081.322; 5.643.846; 5.919.723;

6.194.341 y 6.750.307.

El óxido orgánico de la presente invención puede incluir una diversidad de óxidos tal como se menciona en el presente documento. No obstante, en una realización preferente, el óxido inorgánico es sílice. Se continúa con una descripción de esta realización, pero también puede usarse cualquier óxido inorgánico en lugar de sílice.

La sílice usada para preparar la invención puede ser la usada para preparar agentes mateantes de sílice porosa convencionales, siempre que la sílice tenga un volumen de poro en el intervalo de 0,8 a 2,4 cm³/g. Preferentemente, el volumen de poro de la sílice se encuentra en el intervalo de 0,9-1,2 cm³/g. El volumen de poro al que se refiere el presente documento se determina mediante porosimetría con nitrógeno, que se describe más adelante.

Son preferentes geles de sílice. Los hidrogeles, los xerogeles y los aerogeles son todos adecuados. El procedimiento general para preparar geles inorgánicos es mediante la neutralización con ácido de soluciones salinas de metales o metaloides que, después de la misma, tras dejarlos reposar, forman hidrogeles. Después, los hidrogeles deben lavarse para eliminar la concentración relativamente alta de sales solubles. El tratamiento durante esta etapa de lavado determina las propiedades físicas, tales como la porosidad, del producto final. Las técnicas para obtener esas propiedades son conocidas. Por ejemplo, los volúmenes de poros del gel y las áreas superficiales finales dependen del pH y de la temperatura de la solución de lavado, la velocidad de lavado, el tamaño de partícula del hidrogel y la duración del lavado. Generalmente, el volumen de poro puede limitarse acortando la duración de los periodos de lavado. No obstante, las condiciones de lavado específicas pueden variar en función del hidrogel inorgánico particular usado, y no son críticas de por sí en la invención, siempre que se desarrollen en el gel final los volúmenes de poro mencionados anteriormente. Como se ha mencionado anteriormente, los expertos en la técnica están familiarizados con estas condiciones de lavado y son capaces de determinar fácilmente condiciones de lavado adecuadas en las que se formen los volúmenes de poro deseadas para su uso en la presente invención. Por ejemplo, los geles de sílice lavados a un pH inicial de 3-5 a 50-90 °C durante 5-25 horas forman geles (aerogeles) que tienen volúmenes de poro en el intervalo mencionado anteriormente.

Las sílices particularmente adecuadas incluyen hidrogeles usados para fabricar agentes mateantes de sílice comercialmente disponibles tales como los agentes mateantes Syloid® de W. R. Grace & Co.-Conn.

El agente mateante que contiene la cera de la presente invención puede prepararse mediante procedimientos de molido conjunto convencionales en los que la cera se funde simultáneamente con la trituración de la sílice al tamaño de partícula deseado de aproximadamente 2 a 12 micrómetros. Dicho procedimiento se lleva a cabo del modo más eficaz en un molino de energía de fluido o micronizador tal como el molino Alpine® disponible de Hosokawa Micron Limited y el molino universal Condux® disponible de Netzsch, Inc. La temperatura de operación puede variarse después según los requerimientos de la cera. La temperatura de entrada del aire que se va a suministrar al molino de energía de fluido debería ser al menos lo suficientemente elevada como para asegurar que la cera se funda dentro del perfil de tiempo de residencia del equipo de molido. La cera se añade al molino de modo que el producto final tenga un contenido en cera del 15 al 30 % en peso.

Otra realización según la presente invención se refiere a una formulación de recubrimiento útil para la preparación de recubrimientos mateados que incluye óxido inorgánico en partículas, cera que recubre las partículas de óxido inorgánico y otros componentes de formulación de recubrimiento, en la que dicha cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior.

Además del óxido inorgánico y la cera descrita en el presente documento, la formulación de recubrimiento puede incluir componentes de recubrimiento convencionales. Por ejemplo, en la preparación de agentes mateantes con material orgánico, las ceras se añaden generalmente en una concentración del 0,1 - 10 %. Las ceras presentes en las formulaciones convencionales son ceras PE, ceras PP, parafinas FT, ceras naturales, ceras montana, ceras de parafina macrocristalina y microcristalina, ceras amídicas, así como mezclas de las mismas. Las mezclas de sílice y ceras están presentes como mezclas en polvo y mezclas fundidas. Estas ceras se añaden en forma de copos, aglomerados, polvos, dispersiones o micronizados, preferentemente como un polvo micronizado fino. Otros componentes de recubrimiento incluyen aglutinantes, tales como nitrocelulosa, isocianuros, polioles, acrilatos, etc.; biocidas; tensioactivos; desespumantes; espesantes; fotoiniciadores; estabilizantes UV; antioxidantes; modificadores de la reología; colorantes; agentes secuestrantes; biocidas; dispersantes; pigmentos, tales como, dióxido de titanio, pigmentos orgánicos, negro de carbono; diluyentes, tales como, carbonato de calcio, talco, arcillas, sílices y silicatos; cargas, tales como vidrio o microesferas poliméricas, cuarzo y arena; agentes anticongelantes; plastificantes, promotores de la adhesión tales como silanos; coalescentes; agentes humectantes; aditivos deslizantes y antideslizantes; agentes reticulantes; desespumantes; colorantes; adhesivos; ceras; conservantes; protectores contra la congelación/descongelación; inhibidores de la corrosión; antifloculantes y disolventes y diluyentes tales como xileno, gasolina mineral, gasolina, agua, etc.

Otra realización de la presente invención se refiere a un recubrimiento mateado que incluye óxido inorgánico en partículas y cera que recubre o impregna las partículas de óxido inorgánico, en el que la cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior.

El recubrimiento se prepara usando las formulaciones de recubrimiento descritas en el presente documento. Inicialmente el agente mateante de la presente invención se prepara mezclando el óxido inorgánico con la cera en un mezclador (por ejemplo, mezclador Henschel) durante un periodo de tiempo (por ejemplo, 10 a 20 minutos) y a una velocidad (por ejemplo, 2000 a 3000 rpm) que mezcle de forma uniforme la mezcla de óxido y cera. La mezcla se dispone después en un molino (por ejemplo, un molino de energía de fluido tal como Alpine AFG 100 disponible de Alpine AG para permitir que la cera impregne y recubra el óxido y para proporcionar un tamaño de partícula uniforme y deseable. El molido se realiza típicamente a una temperatura de 50 a 200 °C durante un periodo de 10 a 15 minutos por cada 600 g.

Subsiguientemente a la formación del agente mateante, se prepara la formulación de recubrimiento dispersando el agente mateante en un recubrimiento listo para su uso, que incluye laca, pintura, barniz o tinta usando un mezclador (tal como un mezclador Dispermat CN10-F2, disponible de VMA-Getzmann GmbH) a una velocidad (por ejemplo, de 1000 a 5000 rpm) y durante un periodo de tiempo, hasta que el agente mateante esté bien disperso (por ejemplo, durante un periodo de 5 a 30 minutos). El recubrimiento puede aplicarse después a un espesor típico (por ejemplo, de 25 a 100 micrómetros) sobre un sustrato, tal como madera, metal, plástico, etc. usando un dispositivo de recubrimiento Erichsen, tal como un dispositivo de recubrimiento K-Control K101, disponible de Erichsen GmbH & Co. KG. El recubrimiento se seca después durante un periodo de tiempo (aproximadamente 24 h) a temperatura ambiente

El agente mateante según la presente invención proporciona una resistencia a la abrasión mejorada con respecto a otros recubrimientos producidos con agentes mateantes convencionales. Por ejemplo, la reducción de unidades de brillo para un recubrimiento que incluye un agente mateante de la presente invención después de someter el recubrimiento al ensayo de abrasión tal como se define en el presente documento es inferior a 10 unidades a 60° y 5 unidades a 20°, preferentemente inferior a 7 unidades a 60° y 4 unidades a 20°, más preferentemente inferior a 5 unidades a 60° y 3 unidades a 20°, y de modo incluso más preferente inferior a 3 unidades a 60° e inferior a 2 unidades a 20°.

Además, el agente mateante de la presente invención proporciona una eficacia de mateado equivalente a otros agentes mateantes convencionales y aumenta la resistencia a productos químicos con respecto a agentes mateantes convencionales.

Aunque la invención se ha descrito con un número limitado de realizaciones, no se pretende que estas realizaciones específicas limiten el ámbito de la invención tal como se describe y se reivindica, por lo demás, en el presente documento. Puede ser evidente para los expertos en la técnica después se revisan las realizaciones ejemplares del presente documento que son posibles otras modificaciones y variaciones. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos, así como en el resto de la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario. Además, cualquier intervalo de números mencionado en la memoria descriptiva o las reivindicaciones, tal como el que representa una serie particular de propiedades, unidades de medición, condiciones, estados físicos o porcentajes, se pretende que incorpore literalmente expresamente al presente documento por referencia o de otro modo cualquier número que entre dentro de dicho intervalo, incluido cualquier subconjunto de números dentro de cualquier intervalo indicado de esta forma. Por ejemplo, cuando se divulga un intervalo numérico con un límite inferior, RL, y un límite superior, RU, cualquier número R que entre dentro del intervalo se divulga específicamente. En particular, los números R siguientes dentro del intervalo se divulgan específicamente: $R = RL + k(RU - RL)$, siendo k una variable que varía del 1 % al 100 % con un 1 % de incremento, por ejemplo, k es el 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %... 50 %, 51 %, 52 % ... 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 % o el 100 %. Además, cualquier intervalo numérico representado por dos valores cualesquiera de R, tal como se ha calculado anteriormente, también está divulgado específicamente. Serán evidentes varias modificaciones de la invención, además de las mostradas y descritas en el presente documento, para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior y de los dibujos adjuntos. Se pretende que estas modificaciones entren dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas. Además, cualesquiera publicaciones o patentes citadas en la presente solicitud se incorporan en su totalidad al presente documento.

Ejemplos

Los párrafos inmediatamente siguientes describen los ensayos y formulaciones usados para evaluar la invención.

A) Área superficial con nitrógeno - volumen de poro

El área superficial con nitrógeno se determina mediante procedimientos de adsorción por porosimetría de nitrógeno estándar de Brunauer, Emmett y Teller (BET) usando un procedimiento de varios puntos con un aparato ASAP 2400 de Micromeritics. Las muestras se desgasifican al vacío a 100 °C durante 12 h. El área superficial se calcula a partir del volumen de gas nitrógeno adsorbido a p/p 0,967. Este aparato también proporciona la distribución de tamaño de poro que es posible para obtener el tamaño de volumen de poro (D10) para el que el 10 % de los poros son inferiores a este tamaño de poro. Del mismo modo, es posible obtener el tamaño de poro para el que el 50 % (D 50) y el 90 % (D 90) de los poros son inferiores a este tamaño de poro. Adicionalmente, el volumen de poro (ml/g) para un intervalo de tamaño de poro dado puede obtenerse a partir de la curva de desorción.

B) Viscosidad -

La viscosidad se mide con un viscosímetro Brookfield RVT DV2 de la solución madre o mediante un reómetro Bohlin VOR de una formulación para lograr 30 unidades de brillo. La formulación se deja desairear durante 24 h antes de la medición.

C) Mediana en peso del tamaño de partícula

La mediana en peso del tamaño de partícula o "mediana del tamaño de partícula" a la que se refiere el presente documento se determina mediante un aparato Malvern Mastersizer usando una lente de longitud de camino de 100 mm. El instrumento usa el principio de difracción de Fraunhofer usando un láser de He/Ne de baja potencia. Antes de la medición las muestras se dispersan ultrasónicamente en agua durante 10 segundos para formar una suspensión acuosa. El aparato Malvern Mastersizer mide la distribución de tamaño de partícula en peso de la sílice. El tamaño de partícula medio en peso (d 50), el percentil 10 (d 10) y el percentil 98 (d 98) se obtienen fácilmente a partir de los datos generados por los instrumentos.

D) Contenido de carbono

El contenido de carbono de las sílices recubiertas se determina mediante un aparato LECO SC44 disponible de Leco Corporation. El carbono presente se convierte en dióxido de carbono a alta temperatura usando el horno de inducción. El gas se detecta después mediante un sistema de detección de infrarrojos. El contenido de cera (en % p/p) se calcula a partir del nivel de carbono obtenido.

E) Brillo

El brillo y el efecto de mateado inferido usando la invención se midieron según la norma DIN 67530, el contenido de la cual se incorpora al presente documento por referencia.

EJEMPLOS 1-5

Se producen agentes mateantes de sílice recubierta con cera según el procedimiento siguiente. Se mezclan 100 partes de gel de sílice secado ultrarrápidamente fabricado mediante el procedimiento establecido en la patente de Estados Unidos N° 4.097.302 y que tenía un área superficial con nitrógeno BET de 300 m²/g y un volumen de poro de 2 ml/g con 20 partes de cera en un mezclador Henschel a 2500 rpm durante un periodo de 15 minutos. Después la mezcla se muele en un molino de energía de fluido AFG 100 (disponible de Alpine) durante un periodo de 10 minutos para 600 gramos y a una temperatura de 130 °C. Una temperatura de 100 a 140 °C es lo suficientemente alta como para asegurar que la cera se funde dentro del perfil de tiempo de residencia del equipo de molido.

Los diferentes agentes mateantes de los ejemplos 1-5 se dispersan en la laca indicada en la tabla 1 (es decir, laca 1) y una laca comercial 2C-PU para madera (es decir, laca 2), Sirca, disponible de Sirca SpA Industria, usando un aparato Dispermat VMA disponible de Getzmann a 3000 rpm durante 10 minutos.

Tabla 1: Componentes de la laca 1

	Cantidad especificada	
	Forma de suministro	
Ucecoat 7849 (35 %)	61,3	aglutinante UV acuoso
Neocryl XK-15 (45 %)	20,0	aglutinante acuoso
Coapur 6050 (50 %)	0,2	espesante
Byk-025(19 %)	1,5	desespumante
15 min, 2000 rpm		
Byk 346 (46 %)	1,0	tensioactivo
Irgacure 500	2,0	fotoiniciador
10 min, 2000 rpm		
Dowanol DPM	1,0	tensioactivo
Isopropanol	3,0	tensioactivo
Agua	10,0	
5 min, 2000 rpm		
Total	100,0	

Ucecoat 7849 (disponible de Surface Specialties, Inc.) y Neocryl XK-15 (DSM NeoResins) son acrilatos oligoméricos. Byk-025 (disponible de BYK-Chemie) es un polisiloxano y Byk 346 (también disponible de BYK-Chemie) es un polidimetilsiloxano modificado con poliéter. Irgacure 500 (disponible de Ciba Specialty Chemicals) es el 50 % de benzofenona y el 50 % de 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona. Dowanol DPM es un éster de glicoléter de The Dow

ES 2 555 780 T3

Chemical Company. Coapur 6050 (disponible de Coatex SAS) es un espesante de poliuretano para formulaciones de pinturas/lacas acuosas.

5 La laca se aplica como una película sobre tarjetas de ensayo negras a un espesor de 100 µm usando un aparato recubridor K-Control "K101" disponible de Erichsen. Después la película se seca a 45 °C durante 20 minutos en un secador LUT 6050 disponible de Heraeus. Subsiguientemente, la película se irradia con 2 luces UV durante 10 minutos usando un equipo de polimerización de tipo M-20-2*1-TR-Ss-SLC disponible de IST. Después de una semana a temperatura ambiente, se determina la resistencia a la abrasión de los recubrimientos usando el ensayo de Taber tal como se describe en el presente documento.

10 El ensayo de Taber se realiza usando un medidor del desgaste por abrasión Taber 5131 con rodillos de caucho disponible de Erichsen. En este dispositivo, la abrasión viene provocada por dos ruedas abrasivas que giran en dirección de las agujas del reloj a una velocidad de 60 rpm con una presión aplicada a las tarjetas de ensayo de 9 N. El medio de abrasión de las ruedas es tela de fibra 3M Scotch Brite CF-HP de tipo 7498 (FSFN). Las tarjetas se someten a 500 rpm. El nivel de brillo a 20° y 60° se mide antes y después del ensayo de Taber y se determina el cambio en unidades de brillo. Un pequeño cambio en unidades de brillo indica una resistencia a la abrasión buena. Los resultados se indican en la tabla 2 y en la Fig. 2.

20 Las abreviaturas que aparecen en las tablas siguientes se definen como sigue:

APS--mediana en peso del tamaño de partícula

PV--volumen de poro

25 SA--área superficial

PE--polietileno

30 COMP--comparación

Agente mateante	PV ml/gl	SA m ² /g	APS μm	Cristalinidad %	Resistencia a la abrasión DELTA de brillo*		Contenido en cera	Tipo de cera	Marca comercial	Agente mateante en la laca 2 %	Agente mateante en la laca 1 UV %
					20°	60°					
Invención 1	1,89	320	5,9	95	1,5	1,5	20	PP-metaloceno	Licocene PE 4202	5,0	1,9
Invención 2	1,85	290	6,3	45	4,0	7,0	20	PP-metaloceno	Licocene PE 3401	5,1	2,1
Comp 1	1,88	350	6,1	15	7,0	18,0	20	PP-metaloceno	Licocene PP 1502	5,3	2,0
Comp 2	1,92	310	6,0	10	8,0	17,0	20	PE-Ziegler-Natta	Licowax PE 130	4,9	1,8
Comp 3	1,83	280	6,1	5	11,0	22,0	20	Fischer-Tropsch	Tecero 977	4,7	1,9

Los resultados de la tabla 2 y la Fig. 1 indican que cuando el tamaño de partícula y el contenido de la cera se mantienen relativamente constantes, un agente mateante que tiene una cera de alta cristalinidad en el intervalo de la invención tiene una resistencia a la abrasión mejor que un agente mateante que tiene una cera de baja cristalinidad fuera del intervalo de la invención. Compárese la invención 1 y 2 con COMP 1-3, en los que la resistencia a la abrasión del recubrimiento fabricado con el agente mateante de la presente invención es al menos el doble que la de otros agentes mateantes.

También se ha encontrado, inesperadamente, que la resistencia a la abrasión se potencia cuando se usan agentes mateantes que tienen una APS pequeña en el extremo inferior del intervalo de tamaño de partícula reivindicado por la presente invención. Véase la FIG. 2, en la que los recubrimientos que tienen una APS de 6 micrómetros tienen una resistencia a la abrasión mucho menor que los recubrimientos que tienen una APS de 8 micrómetros.

La FIG. 3 muestra que el agente mateante de la presente invención (línea roja) proporciona recubrimientos con una eficacia de mateado al menos equivalente a recubrimientos producidos con agentes mateantes convencionales. Las muestras están en mezcla en la laca 2 tal como se ha descrito anteriormente en los ejemplos 1-5. La línea azul clara muestra la eficacia de mateado de un agente mateante orgánico comercial, Pergopak M3, disponible de Deuteron GmbH. La línea amarilla muestra un agente mateante basado en gel comercial, Fuji Sylysia 276, disponible de Fuji Sylysia Chemical, Ltd., y la línea verde muestra un agente mateante de gel de sílice comercial, Syloid ED52, disponible de W. R. Grace & Co. La línea azul oscura muestra la eficacia de un agente mateante de sílice precipitada comercial, Acematt OK412, disponible de Degussa AG.

La FIG. 4 muestra el agente mateante de la presente invención (línea roja) en comparación con otros agentes mateantes comerciales usados en la laca 1. Las muestras están en mezcla en la laca 1 tal como se ha descrito anteriormente en los ejemplos 1-5. La línea azul oscura muestra la eficacia de mateado de un agente mateante orgánico comercial, Pergopak M3, disponible de Deuteron GmbH. La línea amarilla muestra un agente mateante basado en gel comercial, Fuji Sylysia 276, disponible de Fuji Sylysia Chemical, Ltd., y la línea verde muestra un agente mateante de gel de sílice comercial, Syloid ED52, disponible de W. R. Grace & Co. La línea azul oscura muestra la eficacia de un agente mateante de sílice precipitada comercial, Acematt OK412, disponible de Degussa AG.

La resistencia a productos químicos de estos agentes mateantes diferentes se analizan dispersándolos en la laca 1 usando un aparato Dispermat VMA disponible de Getzmann a 3000 rpm durante 10 minutos. Las cantidades de agente mateante añadidas dependen del brillo logrado y se indican en la tabla 3. La laca se aplica como una película sobre las tarjetas de ensayo negras a un espesor de 100 µm usando un aparato recubridor K-Control "K101" disponible de Erichsen. Después la película se seca a 45 °C durante 20 minutos en un secador LUT 6050 disponible de Heraeus. Subsiguientemente, la película se irradia con 2 luces UV durante 10 minutos usando un equipo de polimerización de tipo M-20-2*1-TR-Ss-SLC disponible de IST. Después de una semana a temperatura ambiente, la resistencia a productos químicos de los recubrimientos se analiza usando los diferentes líquidos indicados en la FIG. 5. El procedimiento se describe en las normas DIN EN 12720, DIN 68861-1.

Tabla 3: el % de agente mateante depende del brillo

Agente mateante	Leyenda de la FIG. 4	Porcentaje de Agente mateante	Brillo	Resistencia a productos químicos
MA orgánico	azul claro	2,6 %	Brillo a 20°	mala
Gel basado en MA	amarillo	2,1 %	Brillo a 20°	mala
MA precipitado	azul oscuro	2,1 %	Brillo a 20°	aceptable
Syloid ED52	verde	1,9 %	Brillo a 20°	buena
Invención	rojo	1,9 %	Brillo a 20°	excelente

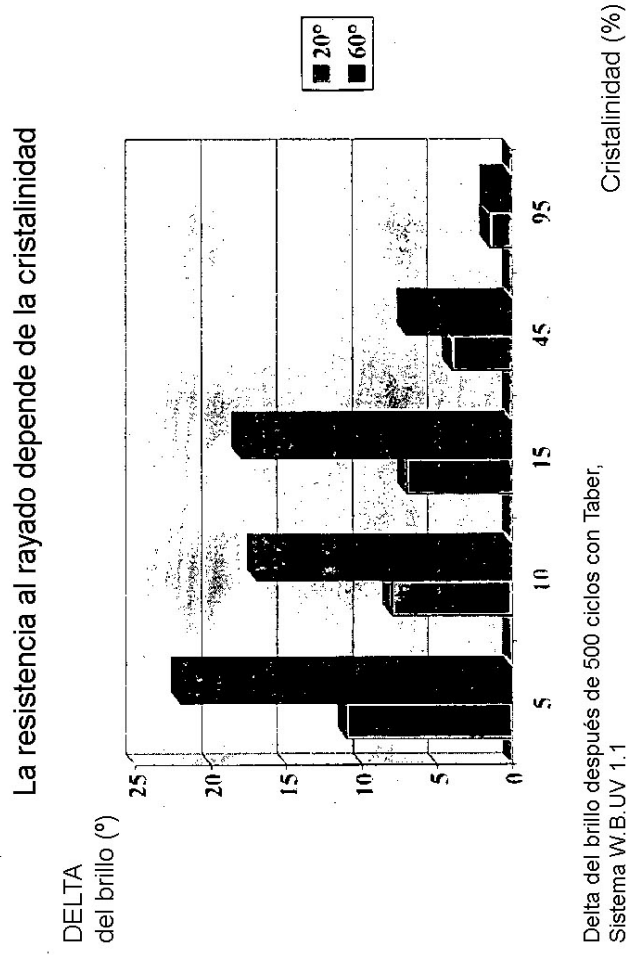
La FIG. 5 muestra el efecto inesperado de que los agentes mateantes de la invención proporcionan recubrimientos con una resistencia a productos químicos mejorada sobre los recubrimientos producidos con agentes mateantes convencionales. Por ejemplo, un recubrimiento basado en agua no mateado da como resultado la formación de ampollas con agua, vino tinto y tinta; con una buena resistencia frente a té, café y solución de Na₂CO₃. Un recubrimiento producido con SYLOID ED52 como agente mateante es muy resistente frente a agua, café, té y vino tinto; y posee menos resistencia frente a etanol y tinta; se formaron ampollas solo con cerveza; y abrillantado moderado de las manchas. Los recubrimientos de gel de sílice dieron como resultado una tendencia general a la formación de ampollas con la mayor parte de las sustancias de ensayo. Los recubrimientos producidos con agente mateante de sílice precipitada dieron como resultado la destrucción de la película con café, tinta, vino tinto y agua; la destrucción completa de la película con etanol; y la formación de ampollas muy grandes. Los recubrimientos producidos con agente mateante de sílice pirógena proporcionaron una mala resistencia frente a agua, café, té y cerveza; la destrucción de la película con vino tinto, tinta y etanol; y la formación de un gran número de ampollas y manchas blancas. Los recubrimientos de agente mateante orgánico proporcionaron, en general, una mala

5 resistencia frente a la mayor parte de las sustancias de ensayo; destrucción de la película con agua, café, vino tinto y cerveza; y la formación de un gran número de ampollas; y manchas muy brillantes. Los recubrimientos producidos con el agente mateante de la presente invención proporcionan las prestaciones más mejoradas, incluidas una resistencia elevada frente a vino tinto y cerveza; buena resistencia frente a agua, café, té con una resistencia ligeramente menor frente a etanol y tinta; ninguna formación de ampollas; y abrillantado moderado de las manchas.

REIVINDICACIONES

1. Un agente mateante útil para la preparación de recubrimientos mateados que comprende,
- 5 partículas de óxido inorgánico; y
cera que recubre las partículas de óxido inorgánico,
en el que la cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior y está presente en una cantidad
del 15 al 30 % en peso en base al peso total del agente mateante.
- 10 2. Un agente mateante según la reivindicación 1, en el que dicha cera posee una cristalinidad de aproximadamente
el 55 % o superior.
3. Un agente mateante según la reivindicación 1, en el que dicha cera posee una cristalinidad de aproximadamente
15 el 60 % o superior.
4. Un agente mateante según la reivindicación 1, en el que dicha cera posee una cristalinidad de aproximadamente
el 70 % o superior.
5. Un agente mateante según la reivindicación 1, en el que dicha cera posee una cristalinidad de aproximadamente
20 el 80 % o superior.
6. Un agente mateante según la reivindicación 1, en el que dicha cera comprende poliolefina.
7. Un agente mateante según la reivindicación 1, en el que dicho óxido inorgánico comprende sílice, alúmina,
25 magnesia, titanía, circonia, ion óxido o mezclas de los mismos.
8. Un agente mateante según la reivindicación 1, en el que dicho óxido inorgánico posee una mediana de tamaño de
partícula de 2-12 micrómetros.
- 30 9. Una formulación de recubrimiento útil para la preparación de recubrimientos mateados que comprende,
partículas de óxido inorgánico;
cera que recubre las partículas de óxido inorgánico; y componentes de formulación de recubrimiento;
35 en el que la cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior y está presente en una cantidad
del 15 al 30 % en peso en base al peso total de dichas partículas de óxido inorgánico y dicha cera que recubre las
partículas de óxido inorgánico.
10. Una formulación de recubrimiento según la reivindicación 12, en el que dicha cera posee una cristalinidad de
40 aproximadamente el 60 % o superior.
11. Una formulación de recubrimiento según la reivindicación 12, en el que dicha cera posee una cristalinidad de
aproximadamente el 70 % o superior.
12. Una formulación de recubrimiento según la reivindicación 12, en el que dicha cera posee una cristalinidad de
45 aproximadamente el 80 % o superior.
13. Un agente mateante que comprende
- 50 partículas de óxido inorgánico; y
cera que recubre las partículas de óxido inorgánico,
en el que la cera posee una cristalinidad de aproximadamente el 50 % o superior y está presente en una cantidad
del 15 al 30 % en peso en base al peso total de dichas partículas de óxido inorgánico y dicha cera que recubre las
partículas de óxido inorgánico.
- 55 14. Un recubrimiento de mateado según la reivindicación 13, en el que la resistencia a la abrasión de dicho
recubrimiento usando el ensayo de Faber es inferior a 10 unidades de brillo a 60°.
15. Un recubrimiento de mateado según la reivindicación 13, en el que la resistencia a la abrasión de dicho
60 recubrimiento usando el ensayo de Faber es inferior a 5 unidades de brillo a 20°.

FIGURA 1



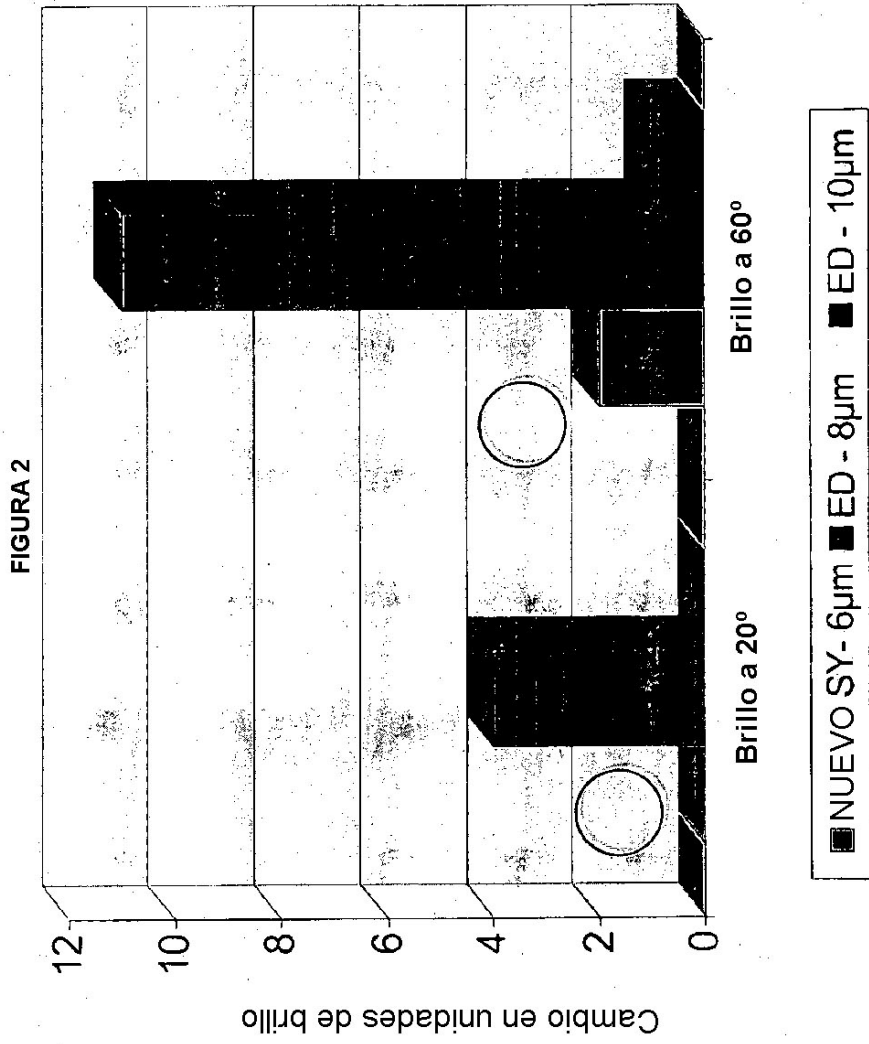


FIGURA 3

Eficacia del mateado en laca para madera 2 C-PU comercial (Sirca)

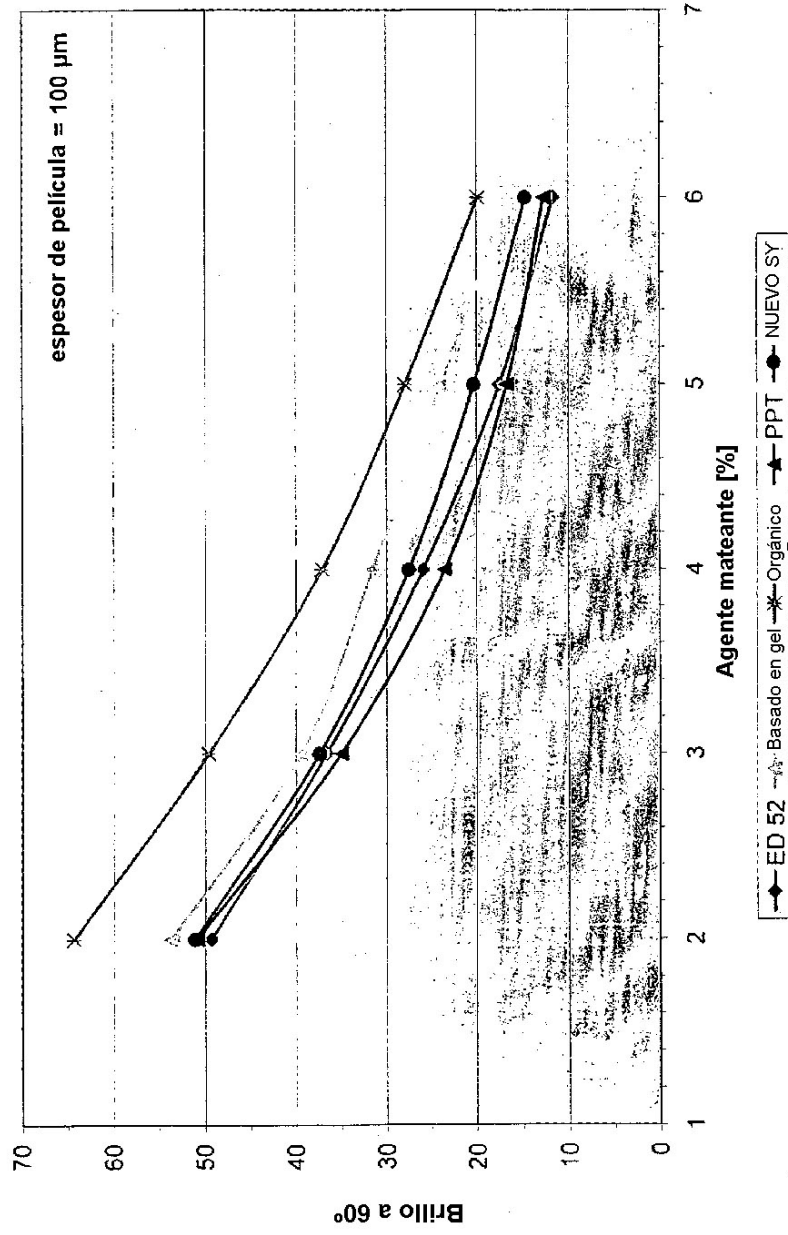


FIGURA 4

Eficacia del mateado en laca de referencia basada en agua de Grace

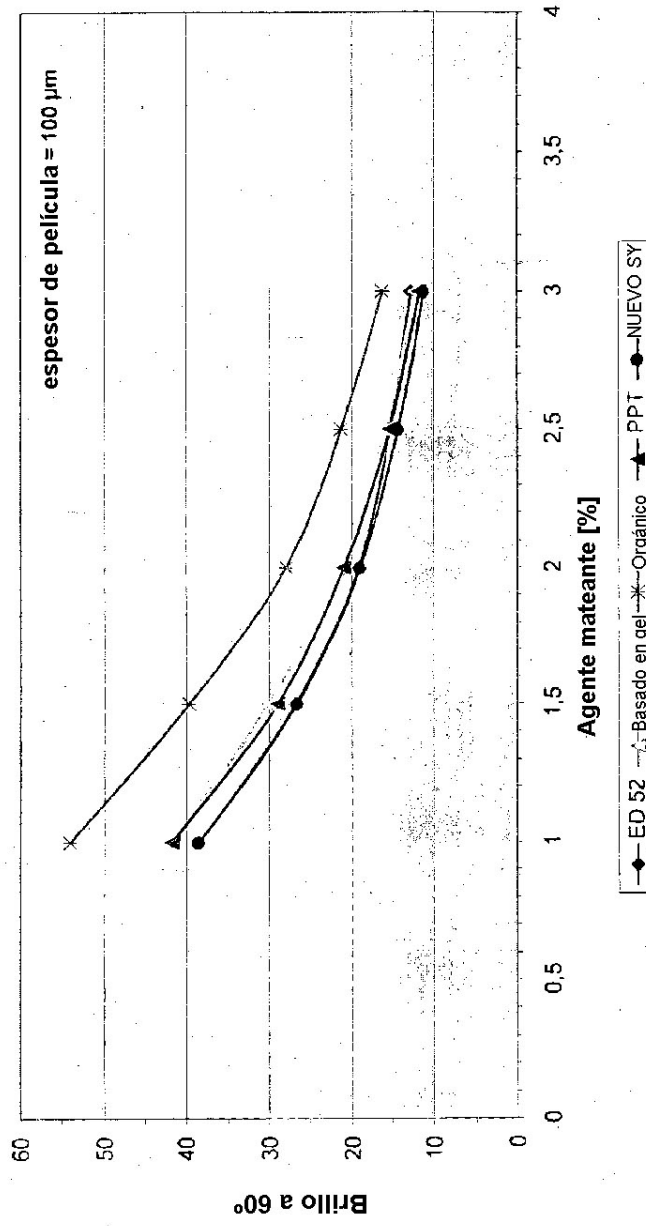


FIGURA 5

