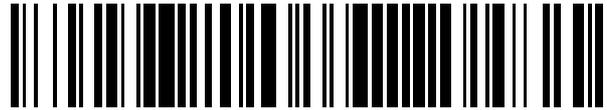


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 407**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2006 E 06709035 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 1858989**

54 Título: **Composiciones de pintura acuosas que comprenden una dispersión coloidal de cerio**

30 Prioridad:

07.01.2005 US 642458 P

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

04.03.2016

73 Titular/es:

**RHODIA CHIMIE (50.0%)
25 rue de Clichy
75009 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BERRET, JEAN-FRANÇOIS;
MORVAN, MIKEL y
SEHGAL, AMIT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 562 407 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

Composiciones de pintura acuosas que comprenden una dispersión coloidal de cerio

5 La invención se refiere a composiciones de pintura acuosas que contienen una dispersión coloidal de cerio, al método de preparación de las mismas y a su uso.

10 Las composiciones de pintura formuladas mediante una dispersión coloidal de cerio presentan una dificultad inherente debida a la inestabilidad de los soles de nanopartículas inorgánicas desnudas a un pH de aproximadamente 3 y superior.

15 La patente WO 03/099942 enseña un procedimiento para la estabilización de composiciones de pintura acuosas que comprenden cerio coloidal a un pH neutro. Las nanopartículas de cerio desempeñan el papel de agentes absorbentes de los rayos UV, inorgánicos, transparentes, no lixiviables, no degradables, en el recubrimiento. Presentan también otras ventajas complementarias como una mayor resistencia al agua y una resistencia mecánica del recubrimiento mejorada.

20 Las dispersiones coloidales de cerio se estabilizan en las composiciones de pintura de la patente WO 03/099942 mediante la adición de un agente complejante ácido que tiene tres grupos funcionales o más, más en particular del ácido cítrico. El procedimiento esbozado es muy eficaz en cuanto a ampliar el intervalo de pH de las dispersiones de cerio estables a un pH de 7 y superior, lo que permite su uso en ciertas aplicaciones de recubrimiento. El cerio coloidal estabilizado, sin embargo, puede presentar una evolución en términos de color hacia una dispersión de color marrón oscuro cuando no se toman las precauciones adecuadas, y el sol se almacena expuesto a la luz, en el rango de longitudes de onda del espectro visible, y a una radiación UV.

25 Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar composiciones de pinturas acuosas que comprenden una dispersión coloidal de cerio, que son estables y que no se colorean tras su almacenado con exposición a la luz y/o a la radiación UV. La estabilidad a la que se ha hecho referencia anteriormente como objetivo significa la ausencia de cualquier cambio visible en la pigmentación y la ausencia de cualquier precipitación observable a simple vista con el tiempo.

30 Estos objetivos, y otros que aparecerán en lo que sigue a continuación, se consiguen mediante una composición de pintura acuosa que comprende una mezcla:

35 (1) una pintura acuosa;
(2) una dispersión coloidal de un compuesto de cerio que comprende un polímero (i) soluble en agua o dispersable en agua obtenido mediante polimerización de al menos un monómero (I) que se corresponde con:

40 (I): un ácido o un anhídrido monocarboxílico o policarboxílico, lineal o ramificado, alifático, cíclico o aromático, con insaturación etilénica y, opcionalmente, un monómero (II) que se corresponde con:

(II) un éster polioxialquilenado de un ácido carboxílico con insaturación etilénica; u

45 obtenido a partir de la polimerización de al menos un ácido o un anhídrido monocarboxílico o policarboxílico, lineal o ramificado, alifático, cíclico o aromático, con insaturación etilénica; y (3) una base.

50 El término "pintura" se dirige a cualquier recubrimiento polimérico depositado sobre un sustrato y que protege al sustrato. Este término engloba a las pinturas, las lacas y los barnices acuosos. Los términos "lacas" y "barnices" tienen el significado habitual en el campo técnico previsto. Una laca quiere decir en general una formulación transparente o semitransparente, aplicada como recubrimiento sobre un sustrato de madera para proteger a este último y que tiene un extracto seco del orden del 10 % en peso o del 40 al 50 % en peso si se trata de una laca primaria o de una laca de acabado, respectivamente.

55 Un barniz es una formulación más concentrada que una laca. De acuerdo con la presente invención, el término "pintura" incluye también monómeros o resinas en emulsión, como resinas alquídicas tales como la resina gliceroftálica, resinas modificadas de aceites de cadena larga o corta, resinas acrílicas derivadas de ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, opcionalmente copolimerizadas con acrilato de etilo, etil-2-hexilo o butilo, resinas acrílicas-isocianato, resinas de vinilo, el acetato de polivinilo, el cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo / acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo / cloruro de vinilideno, resinas aminoplásticas, resinas fenólicas, resinas de poliéster, resinas de poliuretano, resinas epoxi, resinas de silicona y resinas de celulosa o de nitrocelulosa.

60 La presente invención se puede aplicar a toda clase de pinturas acuosas aplicadas sobre todo tipo de sustratos. Este sustrato puede ser la madera, metales para pinturas de automóvil, el vidrio o el vidrio utilizado en edificios.
65 Otros sustratos pueden ser recubrimientos sobre productos orgánicos o minerales destinados a conservar su

transparencia en el rango de la luz visible. Otros sustratos pueden ser fibras o tejidos, naturales o sintéticos, recubiertos con las resinas citadas anteriormente.

5 La invención se aplica más en particular a las lacas reticulables por el efecto de una radiación UV, es decir, lacas que se reticulan inmediatamente y se secan bajo una radiación UV, inmediatamente después de su recubrimiento sobre el sustrato, más en particular sobre un sustrato de madera.

10 Los términos "dispersiones coloidales acuosas de un compuesto de cerio" o "dispersión de cerio acuosa" o "sol de cerio" quieren decir todos los sistemas formados por partículas sólidas finas de un compuesto de cerio que tienen tamaños coloidales, en suspensión en una fase acuosa. El término "partícula" usado en la presente memoria descriptiva incluye partículas discretas o agregados de partículas. Estas partículas pueden comprender, además, cantidades residuales de iones unidos o adsorbidos tales como iones de nitrato, de acetato o de amonio. Los tamaños coloidales hacen referencia a tamaños de partícula comprendidos entre 1 nm y 500 nm. Es necesario indicar que, en la dispersión definida anteriormente, el cerio puede estar completamente en forma coloidal o, simultáneamente, en forma de iones y de coloides.

15 El cerio está presente en la dispersión en general en forma de un óxido y/o un óxido hidratado (hidróxido) de cerio. Las partículas de la dispersión de cerio tienen un tamaño, preferentemente de al menos 200 nm, más preferentemente de al menos 100 nm. Este tamaño puede ser de al menos 10 nm. Estos tamaños se miden mediante dispersión dinámica de la luz (DDL), completada opcionalmente, si es necesario, mediante difracción de rayos X de pequeño ángulo (SAXS, por sus siglas en inglés), y mediante microscopía electrónica de transmisión criogénica (crio-MET). Un compuesto de cerio particular y los soles y dispersiones correspondientes de este último, bien adaptados para la presente invención y para la preparación de soles coloidales acuosos adecuados, se describen en la patente americana US 5 344 588, cuyo contenido se incorpora como referencia en la presente memoria descriptiva.

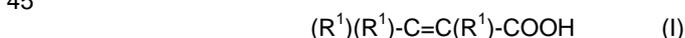
20 Las dispersiones coloidales usadas en la presente invención presentan características específicas. Presentan una partícula inorgánica junto con un polímero soluble en agua o dispersable en agua particular y una base que puede ser el amoníaco o una amina. Este polímero interactúa con el catión de cerio mediante cualquier tipo de enlace o unión, incluidos los enlaces de coordinación, los enlaces iónicos o electrostáticos. Por tanto, el polímero puede estar presente sobre las partículas del compuesto de cerio y/o en el interior de las partículas de cerio y/o en la fase acuosa.

25 Las composiciones de pintura acuosas de acuerdo con la invención comprenden, en la dispersión coloidal de cerio, al menos un polímero soluble en agua o dispersable en agua.

De acuerdo con una primera variante de la invención, el polímero (i) soluble en agua o dispersable en agua se obtiene mediante la polimerización de, al menos, un monómero (I), correspondiéndose dichos monómeros a las siguientes entidades:

40 (I): un ácido o un anhídrido monocarboxílico o policarboxílico, lineal o ramificado, alifático, cíclico o aromático, con insaturación etilénica.

El monómero (I) se corresponde más en particular con la fórmula siguiente:



en la que los radicales R^1 , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarbonado C_1-C_4 que tiene opcionalmente un grupo -COOH o un grupo -COOH.

50 De acuerdo con una realización preferente de la invención, el monómero de fórmula (I) es un ácido monocarboxílico o policarboxílico, o un anhídrido carboxílico que se corresponde con la fórmula siguiente:



fórmula en la que:

R^{11} representa un átomo de hidrógeno, un grupo -COOH o un grupo $-(CH_2)_n-COOH$ en el que n está comprendido entre 1 y 4, un radical alquilo C_1-C_4 ;

60 R^{12} representa un átomo de hidrógeno, un grupo $-(CH_2)_m-COOH$ en el que m está comprendido entre 1 y 4, un radical alquilo C_1-C_4 .

Preferentemente, R^{11} representa un átomo de hidrógeno, un grupo -COOH o $(CH_2)_n-COOH$, un radical metilo o un radical etilo; y R^{12} representa un átomo de hidrógeno, un grupo $-CH_2COOH$ o un radical metilo.

65

De acuerdo con una realización más específica, el monómero de fórmula (I) se selecciona entre los ácidos o los anhídridos acrílico, metacrílico, citracónico, maleico, fumárico, itacónico o crotónico.

Una parte del monómero (I), por ejemplo, que varía hasta un 50 % en moles, puede ser sustituida por los siguientes monómeros:

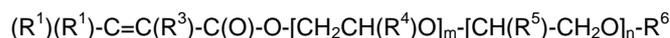
- monómeros hidrófilos neutros tales como la acrilamida y sus derivados (N-metilacrilamida, N-isopropilacrilamida), la metacrilamida, el metacrilato de polietilenglicol y el acrilato de polietilenglicol;
- monómeros hidrófilos aniónicos: el 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio (AMPSNa), el estirenosulfonato de sodio y el vinilsulfonato de sodio.

También es posible usar cantidades pequeñas, por ejemplo de hasta un 5 % en moles, de monómeros ácidos o sales de los mismos tales como:

- el ácido vinilsulfónico, el ácido 2-propeno-1-sulfónico, el ácido metalilsulfónico, el (met)acrilato de sulfopropilo, el ácido estirenosulfónico o el ácido acrilamidometilpropanosulfónico,
- el ácido vinilbenzoico,
- el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido maleico, sales de los mismos, o anhídridos de los mismos,
- el ácido vinilfosfónico.

De acuerdo con una segunda variante, el polímero (I) se obtiene mediante polimerización de al menos un monómero (I) y al menos un monómero (II).

Con respecto al monómero (II), este se corresponde más en particular con la fórmula siguiente:



fórmula en la que:

los radicales R^1 , que son idénticos o diferentes, se definen como antes, R^3 es un átomo de hidrógeno, o un radical metilo, R^4 y R^5 , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R^6 es un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, que contiene de 1 a 30, preferentemente de 1 a 8, átomos de carbono. n está comprendido, por ejemplo, entre 2 y 100, preferentemente entre 6 y 100, m está comprendido, por ejemplo, entre 0 y 50.

Entre los monómeros de este tipo que se pueden usar, se pueden mencionar los descritos en las patentes EP 705 854, US 4 138 381 o US 4 384 096.

El polímero (i) obtenido mediante la reacción del monómero (I) y el monómero (II), se obtiene preferentemente mediante una polimerización por medio de radicales libres.

El copolímero (i) así obtenido tiene una estructura de "peine" con un esqueleto, por ejemplo, de poliacrilato y segmentos de polioxialquileno injertados sobre dicho esqueleto.

Los polímeros peine de la segunda realización de la invención son bien conocidos por el experto en la materia. Se pueden obtener mediante métodos diversos como, por ejemplo, la copolimerización de un monómero de tipo aniónico con un monómero o un macromonómero no iónico, o de modo alternativo, mediante polimerización de un monómero de tipo aniónico, seguida de un injerto de cadenas no iónicas.

El injerto de segmentos laterales poliméricos sobre un segmento del esqueleto polimérico se puede efectuar de acuerdo con técnicas convencionales familiares para el experto en la materia (*European Polymer Journal*, 4, 343 (1968), por ejemplo).

Se puede hacer una mención particular, entre las técnicas convencionales, a aquellas a las que se hace referencia con el término de injerto directo y de polimerización.

El injerto directo consiste en polimerizar el monómero o monómeros seleccionados por medio de radicales libres en presencia del polímero seleccionado para formar el esqueleto del producto final. Si el par monómero/esqueleto y las condiciones de operación se seleccionan con cuidado, se puede producir entonces una reacción de transferencia entre el macro-radical en crecimiento y el esqueleto. Esta reacción crea un radical sobre el esqueleto a partir del cual progresa el injerto. El radical primario resultante del agente iniciador puede contribuir también a las reacciones de transferencia.

5 Por su parte, la copolimerización emplea, en una primera etapa, el injerto en la extremidad del segmento no iónico de un grupo funcional que se puede polimerizar por medio de radicales libres. Este injerto se puede efectuar mediante métodos de química orgánica convencionales. A continuación, en una segunda etapa, el macromonómero así obtenido se polimeriza con el monómero seleccionado para formar el esqueleto y se obtiene un polímero al que se hace referencia con el término de polímero "peine".

10 Es evidente para el experto en la materia que, cuando se polimerizan un macromonómero y un monómero, seleccionados de modo que estas dos entidades se combinen fuertemente mediante enlaces de hidrógeno, se produce entonces simultáneamente un injerto directo en el segmento polimérico del macromonómero y la incorporación de este macromonómero en la cadena polimérica mediante simple polimerización de su extremo polimerizable. En este caso, la estructura obtenida está sustancialmente más ramificada, o incluso reticulada, que en los dos casos precedentes.

15 Sea cual sea el método seleccionado, la polimerización y el injerto se llevan a cabo, preferentemente, en fase acuosa.

20 Asimismo, se llevan a cabo de modo ventajoso en presencia de un agente iniciador de la polimerización, preferentemente de un agente iniciador de la polimerización soluble en agua. Este último se puede seleccionar en particular entre peróxidos tales como los persulfatos de metales alcalinos o de amonio, el azobis(ácido cianoaléxico), el azobis(clorhidrato de metilpropionamida), y similares.

Se especifica que el peso molecular del polímero, así como las proporciones respectivas de los monómeros (I) y (II), en función de su presencia, son tales que el polímero resultante no precipita cuando está en solución acuosa.

25 Más en particular, el monómero (I) se selecciona entre los ácidos o los anhídridos acrílico, metacrílico, citracónico, maleico, fumárico, itacónico y crotónico y, en términos generales, tiene la misma definición que la dada anteriormente para el polímero (i) de la primera variante.

30 Los polímeros (i) pueden comprender, además, cantidades pequeñas, por ejemplo de a lo sumo un 10 % en moles, de unidades correspondientes a monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados (III).

Entre los monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados (III) se pueden mencionar:

- 35 ◦ monómeros vinilaromáticos tales como el estireno o el viniltolueno,
- ésteres de alquilo C₁-C₂₀ de ácidos que son α - β -etilénicamente insaturados tales como los acrilatos o los metacrilatos de metilo, de etilo o de butilo,
- ésteres vinílicos o alílicos de ácidos que son α - β -etilénicamente insaturados tales como los acetatos o los propionatos de vinilo o de alilo,
- 40 ◦ haluros de vinilo o de vinilideno tales como el cloruro de vinilo o de vinilideno,
- nitrilos α - β -etilénicamente insaturados tales como el acrilonitrilo,
- ésteres hidroxialquilo de ácidos que son α - β -etilénicamente insaturados tales como los acrilatos o los metacrilatos de hidroxietilo o de hidroxipropilo,
- amidas α - β -etilénicamente insaturadas, como la acrilamida o la metilacrilamida.

45 Si están presentes monómeros de este tipo, la polimerización se lleva a cabo en su presencia y su cantidad y su naturaleza se seleccionan de modo que se obtenga un copolímero resultante soluble en agua o dispersable en agua.

50 De acuerdo con una realización particular de la presente invención, se añade un ácido orgánico o una sal de este último a la dispersión de cerio juntamente con el polímero soluble en agua o dispersable en agua. Los ácidos orgánicos que se pueden usar, así como las sales de estos últimos, se enseñan en la solicitud de patente WO 03/099942 citada anteriormente, cuyo contenido se incorpora como referencia en la presente memoria descriptiva.

Estos ácidos adecuados tienen al menos tres funciones ácidas por molécula y el tercer pK es a lo sumo igual a 10.

55 El ácido cítrico es particularmente adecuado.

60 La relación molar entre los moles ácidos totales del polímero soluble en agua o dispersable en agua y, opcionalmente, el ácido orgánico y los moles de átomos de cerio totales puede variar en un amplio intervalo y, más en particular, está comprendida entre 0,001 y 5,0, más preferentemente entre 0,1 y 1,5. Los átomos de cerio totales comprenden los átomos de cerio de la superficie y los átomos en el seno de la masa de la partícula no expuesta a la superficie. Esta relación depende del tamaño de las partículas en la dispersión, teniendo la relación un valor más pequeño cuando el tamaño de las partículas aumenta.

65 La pintura acuosa comprende además una base (3) que puede ser cualquier compuesto básico desde el punto de vista químico, compatible con la composición de pintura. La base (3) se añade para aumentar y/o para ajustar el pH de la composición de pintura. Esta puede ser el amoniaco acuoso pero también una amina. Por ejemplo, la base (3)

puede ser cualquier tipo de amina, primaria, secundaria o terciaria. Se ha de indicar que es posible usar amino alcoholes tales como, por ejemplo, el 2-amino-2-metil-1-propanol.

5 La composición de pintura acuosa de la invención presenta un pH comprendido entre 5 y 14, preferentemente entre 7 y 9, cuando no hay monómero (II) en el polímero (i) y/o cuando hay un ácido orgánico, o una sal de este último, que tiene al menos tres funciones ácidas por molécula y cuyo tercer pK es a lo sumo igual a 10.

10 La composición de pintura acuosa de la invención presenta un pH que puede variar entre 1 y 14, cuando hay un monómero (II) copolimerizado con el monómero (I) en el polímero (i).

10 La preparación de la composición de pintura acuosa comprende la etapa de mezclado de la dispersión coloidal con la pintura, más en particular con la laca o el barniz, y la base.

15 De acuerdo con la primera variante de la presente invención, más en particular cuando el polímero soluble en agua o dispersable en agua es, por ejemplo, un polímero de ácido poliacrílico, con o sin ácido orgánico, por ejemplo, el ácido cítrico, se recomienda efectuar la preparación de la composición tal como sigue:

20 a) en una primera etapa, el polímero de ácido poliacrílico, con o sin ácido orgánico, se añade al sol o a la dispersión de cerio de partida, siendo el pH de la mezcla resultante ácido, más en particular de aproximadamente 1-2. Se produce la aparición de un precipitado de compuestos de cerio.

b) en una segunda etapa, el precipitado obtenido se solubiliza añadiendo una base al precipitado de modo que aumente el pH por encima de 5, preferentemente hasta aproximadamente 7 o más. En ese momento, el precipitado se disuelve y se obtiene una dispersión clara del compuesto de cerio.

25 c) en una tercera etapa, la pintura se añade a la dispersión obtenida en la etapa b), que da como resultado una composición de pintura acuosa estable y que no se colorea tras el almacenado.

30 Se puede usar el mismo procedimiento en la segunda variante de la presente invención, cuando el polímero soluble en agua o dispersable en agua es, por ejemplo, un copolímero de ácido poliacrílico/polioxialqueno, con o sin ácido orgánico. Sin embargo, esta segunda variante, con o sin el uso del ácido orgánico, proporciona, la mayoría de las veces, la ventaja adicional de que no se produce precipitación alguna durante la etapa a), más en particular cuando el esqueleto poliacrílico del copolímero es pequeño. El pH de la composición así obtenida se puede variar entre pH 1 y pH 14. La composición de pintura acuosa así obtenida es también estable durante su almacenado.

35 La cantidad de dispersión añadida a la pintura depende de la tasa final de óxido de cerio requerida en la composición. Esta tasa puede variar en un amplio intervalo. Es posible usar cantidades relativamente grandes de cerio sin alterar la resistencia al agua o la resistencia mecánica de la pintura. En general, la dispersión coloidal añadida tiene una cantidad en peso de óxido de cerio de a lo sumo el 25 %, preferentemente de a lo sumo el 50 % y, aún más preferentemente de a lo sumo el 3 %, sobre la base del peso total de la composición. Una cantidad de este tipo es suficiente para obtener una pintura, una laca o un barniz que proporcione una buena protección al sustrato, por ejemplo, a la madera, frente a los rayos UV durante un periodo de tiempo prolongado.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención adicionalmente, haciendo referencia a las figuras adjuntas en las que:

45 la Figura 1 muestra una comparación del color de dos frascos de dispersión de cerio, con y sin ácido poliacrílico;

la Figura 2 muestra la coloración de frascos con complejación de un nanosol diluido óxido cérico - nitrato y de un complejo con el ácido cítrico; y el gráfico muestra los espectros de absorción UV-Vis de complejos de óxido cérico con concentraciones nominales equivalentes de óxido cérico y

la Figura 3 ilustra la estabilidad comparativa de los complejos de CeO₂ en caso de exposición a la luz láser.

50 Ejemplo 1:

Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición de una dispersión coloidal de cerio estabilizada mediante complejación con el poli(ácido acrílico) (PAA). Hay una mejora significativa en términos de color y de estabilidad frente a la degradación en presencia de UV/ luz ambiente de éste último, en comparación con los complejos con el ácido cítrico.

60 Un proceso de precipitación, redispersión (P-R) es clave en la complejación del óxido cérico catiónico con el PAA para extender el rango de estabilidad del pH. Se puede usar el poli(ácido acrílico) de un peso molecular promedio en peso de 2000 g/mol que corresponde a un grado de polimerización de 28 monómeros de ácido acrílico y una polidispersidad de 1,74. El sol de nanopartículas de óxido cérico se prepara siguiente el proceso de acuerdo con el ejemplo 1 de la patente americana US 5 344 588, citada en el presente documento como referencia, y se diluye con agua desmineralizada para dar una dispersión de 50 g/l en el agua a un pH de 1,5. Esta dispersión se diluye adicionalmente en ácido nítrico de pH 1,5 a una concentración de 10 g/l. Se prepara igualmente una solución de concentración similar (10 g/l) de PAA en ácido nítrico al mismo pH (= 1,5).

65

Se añade lentamente un volumen igual de sol de óxido cérico (pH 1,5; 10 g/l) a la solución de PAA (pH 1,5; 10 g/l) a una velocidad de dosificación de 2 ml/min con agitación a 200-300 rpm. Al igual que con el ácido cítrico, la solución se vuelve turbia, lo que conduce a la formación de un precipitado que se deposita rápidamente en el fondo si se interrumpe la agitación. La suspensión se agita de nuevo y se homogeneiza durante 60 minutos. La relación másica $X = \text{masa}_{\text{partículas}} / \text{masa}_{\text{polímero}} = 1$ se usa para esta composición. La suspensión se centrifuga después a 15000 rpm durante 15 minutos y el sobrenadante se decanta para dar un precipitado amarillo blanquecino. Una parte alícuota de la solución acuosa de hidróxido amónico a una concentración 5 M se añade entonces lentamente sobre el precipitado y se agita con moderación en un agitador orbital durante aproximadamente 30 minutos. El precipitado se redissuelve a un pH elevado, dando una dispersión relativamente concentrada de nanopartículas de óxido cérico recubiertas de PAA. La solución acuosa de hidróxido amónico añadida es suficiente (aproximadamente 0,25 g por gramo de precipitado) para dar una solución final redispersada de partículas a un pH final de 10.

Los resultados de difracción luminosa muestran que el tamaño de las partículas redispersadas corresponde al de una dispersión coloidal monodispersada de 13-18 nm. La concentración final de la composición es de 175 g/l. El sol contiene partículas estabilizadas complejadas con PAA, PAA libre, iones nitrato e iones amonio libres.

Se observa inmediatamente que el sol redispersado es de un color amarillo ligeramente más claro cuando se compara con los complejos de ácido cítrico obtenidos de acuerdo con los protocolos similares a los de la descripción de la solicitud de patente WO 03/099942, que son de color ámbar. Los complejos CeO₂-ácido cítrico están disponibles como soles a 208 g/l, pH 9.

Estabilidad del color a la luz ambiente:

Asimismo, se observa igualmente que la exposición del cerio coloidal complejado con ácido cítrico a la luz ambiente, en caso de almacenado sobre la mesa de laboratorio, tiene como resultado un cambio significativo del color que va del ámbar al marrón oscuro durante un periodo de aproximadamente un mes. La solución de nanopartículas de óxido cérico complejadas con ácido cítrico no se puede almacenar, por tanto, a la luz ambiente. Los complejos de cerio coloidal obtenidos con PAA, por otro lado, se mantienen sin alterar durante largo tiempo. Una comparación autoconvinciente en términos de color se destaca en la Figura 1 de más adelante; en la que el frasco de la izquierda con el sol concentrado CeO₂-PAA(2K) (175 g/l; pH 10) preparado mediante P-R a $X = 1$ [PAA]=1 %, muestra una diferencia de color sorprendente cuando se compara con el frasco de la derecha con el sol CeO₂-ácido cítrico (200 g/l; pH 9) almacenado a la luz ambiente sobre la mesa de laboratorio durante 1 mes.

Las diluciones de complejos de este tipo examinadas mediante espectroscopía UV-Vis sugieren que las diferencias de complejación de la superficie cambian aparentemente los espectros de absorción UV-Vis de un modo significativo. La absorbancia en la región del azul ($\lambda = 440$) para el CeO₂-citrato (= 0,375) almacenado a la luz ambiente es más elevada que para el CeO₂-PAA (= 0,12) en un factor de 3 y tal como se indica en la Figura 2 de más adelante. Esta muestra una comparación de la coloración con complejación entre un nanosol diluido óxido cérico - nitrato (pH 1,5) (frasco de la izquierda), un complejo con el ácido cítrico y el óxido cérico complejado con el PAA(2K) (pH 10) (frasco de la derecha). Se observa un amarilleamiento significativo del óxido cérico con el ácido cítrico. El gráfico de la Figura 2 muestra los espectros de absorción UV-Vis de complejos del óxido cérico con concentraciones nominales equivalentes de óxido cérico. Todas las concentraciones son fracciones másicas en tanto por ciento del óxido cérico solo.

Estabilidad en el caso de exposición a la luz láser:

En lugar de un amplio espectro de longitudes de onda a la luz ambiente, los complejos de nanopartículas de óxido cérico preparados de un modo similar con el PAA y con el ácido cítrico, se diluyen y se comparan el caso de exposición a un haz láser de baja intensidad con una longitud de onda específica ($\lambda = 488$ nm; color azul). Si bien el color inicial de un complejo de PPA y de ácido cítrico no expuesto es similar, un sol reciente de CeO₂-ácido cítrico (208 g/l; pH 9) comienza a decolorarse rápidamente tras su exposición al haz láser y finalmente precipita en caso de una exposición prolongada, tal como indica la Figura 3 de más adelante. Los complejos óxido cérico - PAA son estables indefinidamente.

La Figura 3 ilustra la estabilidad comparativa de los complejos de CeO₂ en el caso de una exposición a la luz láser durante 3,5 horas ($\lambda = 488$ nm, 60 mW). El sol CeO₂-ácido cítrico (208 g/l; pH 9) (frasco de la derecha) se desestabiliza y precipita en el haz láser en comparación con el complejo CeO₂-PAA que permanece estable y claro (frasco de la izquierda). $[\text{CeO}_2] = 20$ g/l; pH ~ 7; $[\text{NaNO}_3] = 0,75$ N.

Ejemplo 2:

Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición de una dispersión coloidal de nanopartículas de cerio estabilizadas mediante complejación con "polímeros peine", que comprenden un esqueleto de PAA aniónico corto y cadenas laterales pendientes neutras de poli(óxido de etileno) (POE). Se utilizan dos tipos de polímeros peine para tal fin, denominados en adelante PAA-POE₁ y PAA-POE₂, cuya composición se indica en la Tabla 1 que sigue a continuación.

TABLA 1

Polímero peine	Masa molar del esqueleto PAA (g/mol)	Masa molar de las cadenas laterales de POE (g/mol)	Número medio de cadenas laterales de POE por molécula
PAA-POE ₁	2400	1000	24
PAA-POE ₂	7100	1000	12

5 Los complejos con las partículas de cerio se preparan mediante simple mezclado con estos dos polímeros para diferentes relaciones $X = \text{masa}_{\text{partículas}} / \text{masa}_{\text{polímero}}$ a un pH de 1,5 y a una concentración de sólidos totales del 0,2 % en peso. El pH de la solución se aumenta entonces a continuación hasta pH 10 mediante la adición de una solución de hidróxido amónico.

10 La complejación del PAA-POE₁ (esqueleto de PPA de masa molar inferior) a pH 1,5 dio como resultado soluciones transparentes claras, que no tenían ninguna turbidez visualmente observable para $X > 0,1$. Se observaron soluciones turbias en el caso de un gran exceso de PAA-POE₁. Aumentando el pH con NH₄OH hasta 10, las soluciones son claras y transparentes, excepto en el caso de $X = 1,6$. El tamaño de las nanopartículas obtenidas por DLS (dispersión de luz dinámica) y la turbidez para diferentes valores de X a pH 1,5 y pH 10 se indican en la Tabla 2 que sigue a continuación.

15

TABLA 2

PAA-POE ₁				
X	Tamaño de partícula (nm) a pH 1,5	Estado físico a pH 1,5	Tamaño de partícula (nm) a pH 10	Estado físico a pH 10
0,01	-	Precipitado	149	Sol claro
0,1	-	Precipitado	84	Sol claro
0,2	52	Sol claro	62	Sol claro
0,4	28	Sol claro	29	Sol claro
0,8	26	Sol claro	22	Sol claro
1,6	38	Sol claro	-	Turbio

20 Las mediciones del diámetro hidrodinámico mediante el método DLS y que corresponden a la complejación entre las nanopartículas de cerio y el PAA-POE₂ se recogen en la Tabla 3 que sigue a continuación. El polímero peine de PAA-POE₂ está hecho principalmente del esqueleto de PAA con características de complejación similares a las observadas con el homopolímero de PAA. A pH 1,5 se produce una precipitación, excepto en el caso de $X > 0,8$ (correspondiente a 26 moléculas de PAA-POE₂ por partícula). Mediante la adición de una solución de amoníaco, la mezcla turbia se redispersa y da soluciones claras hechas de agregados que van de 50 nm a 140 nm en función de X.

25

Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 3:

TABLA 3

PAA-POE ₂				
X	Tamaño de partícula (nm) a pH 1,5	Estado físico a pH 1,5	Tamaño de partícula (nm) a pH 10	Estado físico a pH 10
0,01	-	Precipitado	133	Sol claro
0,1	-	Precipitado	94	Sol claro
0,2	-	Precipitado	107	Sol claro
0,4	-	Precipitado	80	Sol claro
0,8	57	Sol claro	48	Sol claro
1,6	50	Sol claro	-	Turbio

30 Se observa en la Tabla 3 anterior que, a pesar de su gran tamaño, estos complejos son estables dos meses después de su complejación y muestran una coloración ámbar clara. Estos complejos parecen también estables a la degradación del color tras una exposición a la luz ambiente a lo largo del tiempo o a haces de láser intensos.

35 La complejación con polímeros peine PAA-POE con un esqueleto corto de PAA (PAA-POE₁) da como resultado dispersiones de nanopartículas individuales con una corona neutra de POE. Esto proporciona las ventajas de procesado críticas adicionales que evitan por completo la necesidad de una precipitación - redispersión que es crítica para los ácidos polifuncionales solos.

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de pintura que comprende una mezcla:

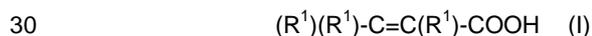
- 5 (1) de una pintura acuosa;
 (2) de una dispersión coloidal de un compuesto de cerio que comprende un polímero (i) soluble en agua o dispersable en agua que forma un complejo con el cerio y que se obtiene mediante polimerización de al menos un monómero (I) que se corresponde con:
- 10 (I): un ácido o un anhídrido monocarboxílico o policarboxílico, lineal o ramificado, alifático, cíclico o aromático, con saturación etilénica; y, opcionalmente, un monómero (II) que se corresponde con:
 (II): un éster polioxialquilenado de un ácido carboxílico con insaturación etilénica; u
- 15 obtenido a partir de la polimerización de al menos un ácido o un anhídrido monocarboxílico o policarboxílico, lineal o ramificado, alifático, cíclico o aromático, con insaturación etilénica; y
 (3) una base.

20 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la dispersión coloidal (2) comprende además un ácido orgánico, o una sal de este último, que tiene al menos tres funciones ácidas por molécula y cuyo tercer pK es a lo sumo igual a 10.

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el ácido orgánico es el ácido cítrico.

25 4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero (i) se deriva de la polimerización:

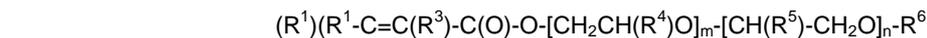
de al menos un monómero de fórmula (I):



fórmula en la que:

35 los radicales R^1 , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarbonado C_1-C_4 que comprenden opcionalmente un grupo $-COOH$ o un grupo $-COOH$; y, opcionalmente,

de al menos un monómero de fórmula (II):



fórmula en la que:

los radicales R^1 , que son idénticos o diferentes, se definen como antes,

R^3 es un átomo de hidrógeno, o un radical metilo,

45 R^4 y R^5 , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R^6 es un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, que contiene de 1 a 30, preferentemente de 8 a 30, átomos de carbono.

n está comprendido entre 2 y 100, preferentemente entre 6 y 100, y m está comprendido entre 0 y 50.

50 5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el monómero (I) del polímero (i) es un ácido monocarboxílico o policarboxílico o un anhídrido carboxílico que se corresponde con la siguiente fórmula:



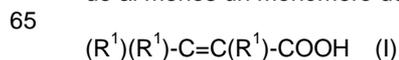
en la que

R^{11} representa un átomo de hidrógeno, un grupo $-COOH$ o un grupo $-(CH_2)_n-COOH$ en el que n está comprendido entre 1 y 4, un radical alquilo C_1-C_4 ; R^{12} representa un átomo de hidrógeno, un grupo $-(CH_2)_m-COOH$ en el que m

60 está comprendido entre 1 y 4, un radical alquilo C_1-C_4 .

6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el polímero (i) se deriva de la polimerización:

de al menos un monómero de la fórmula (I):



en la que los radicales R¹, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical metilo, etilo que tiene opcionalmente un grupo -COOH o un grupo -COOH.

5 7. Composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el monómero (I) del polímero (i) es tal que el radical R¹¹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo -COOH o -(CH₂)-COOH, un radical metilo o un radical etilo; y en la que el radical R¹² representa un átomo de hidrógeno, un grupo -CH₂-COOH o un radical metilo.

10 8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero (I) del polímero (i) contiene además acrilamida, (la N-metilacrilamida, la N-isopropilacrilamida), metacrilamida, metacrilato de polietilenglicol, acrilato de polietilenglicol; 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio (AMPSNa), estirenosulfonato de sodio o vinilsulfonato de sodio.

15 9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero (I) del polímero (i) es ácido acrílico, metacrílico, citracónico, maleico, fumárico, itacónico o crotónico, o los anhídridos de estos últimos.

20 10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero (I) está parcialmente sustituido por (III) un monómero vinilaromático, un éster de alquilo C₁-C₂₀ de un ácido α-β-etilénicamente insaturado, un éster vinílico o alílico de un ácido α-β-etilénicamente insaturado, un haluro de vinilo o de vinilideno, un nitrilo α-β-etilénicamente insaturado, un éster hidroxialquilo de un ácido α-β-etilénicamente insaturado, o una amina α-β-etilénicamente insaturada.

25 11. Composición de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el monómero (III) es estireno, viniltolueno, acrilato o metacrilato de metilo, de etilo o de butilo, acetato o propionato de vinilo o de alilo, cloruro de vinilo o de vinilideno, acrilonitrilo, acrilatos o metacrilatos de hidroxietilo o de hidroxipropilo, acrilamida o metilacrilamida.

12. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero (i) se deriva de la polimerización del anhídrido maleico.

30 13. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la base (3) es amoníaco o una amina.

35 14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la pintura es una laca reticulable por el efecto de una radiación UV.

15. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un pH comprendido entre 5 y 14, preferentemente entre 7 y 9, cuando no hay ningún monómero (II) en el polímero (i).

40 16. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que tiene un pH comprendido entre 1 y 14, cuando el polímero (i) se deriva de un monómero (I) copolimerizado con un monómero (II).

45 17. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, que tiene un pH comprendido entre 5 y 14, preferentemente entre 7 y 9, cuando dicha composición comprende además un ácido orgánico, o una sal de este último, que tiene al menos tres funciones ácidas por molécula y cuyo tercer pK es a lo sumo igual a 10.

18. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación molar entre los moles de ácido del polímero soluble en agua o dispersable en agua y los moles de los átomos de cerio totales de la dispersión está comprendida entre 0,001 y 5,0.

50 19. Composición de acuerdo con la reivindicación 18, en la que la relación molar está comprendida entre 0,1 y 1,5.

20. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño de las partículas de la dispersión coloidal es a lo sumo de 200 nm.

55 21. Composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el tamaño de las partículas de la dispersión coloidal es a lo sumo de 10 nm.

60 22. Procedimiento para la preparación de una composición de pintura acuosa, tal y como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de mezclado de la dispersión coloidal con la pintura y la base.

23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la dispersión se añade a la pintura de modo que proporcione una cantidad en peso de óxido cérico de a lo sumo un 50 %, sobre la base del peso total de la composición.

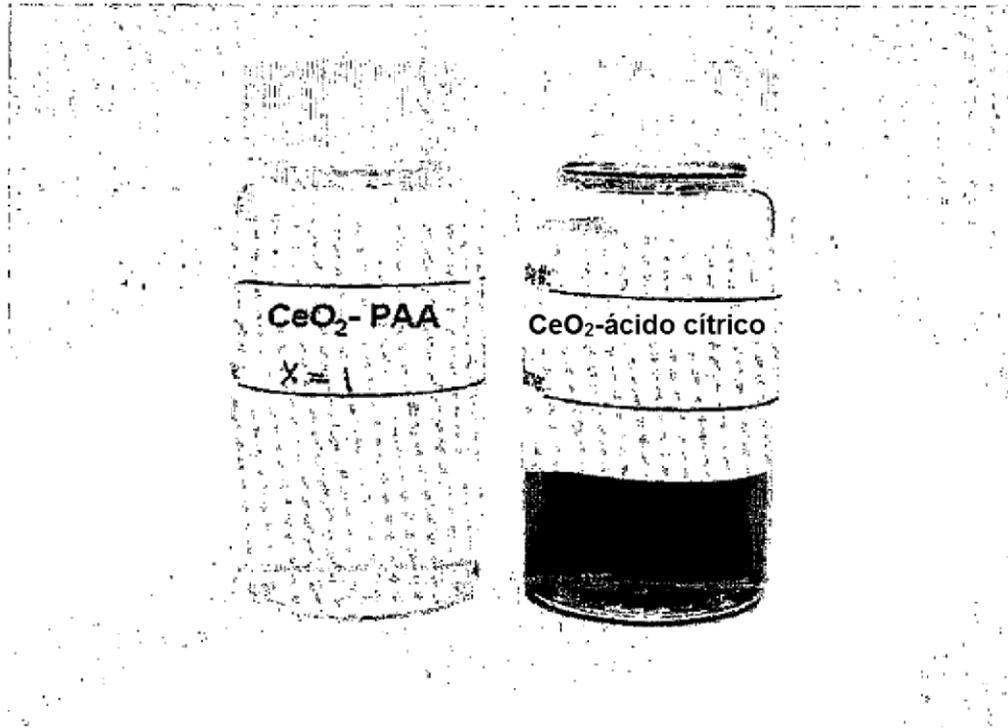


Fig. 1

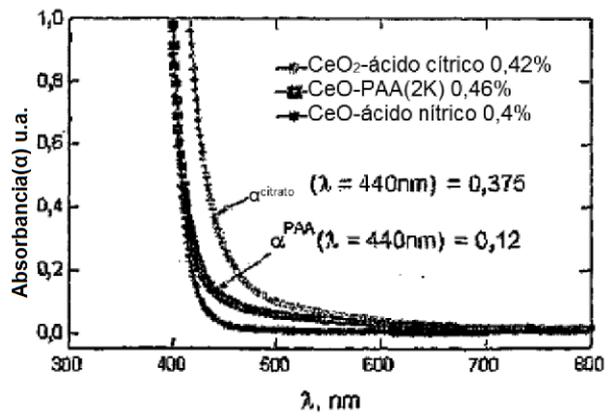
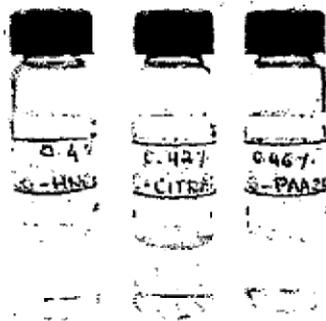


Fig. 2

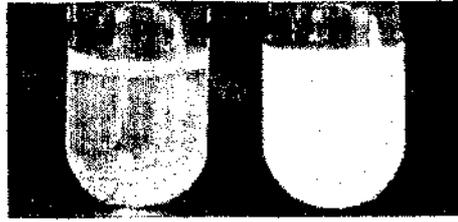


Fig. 3