

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 483**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01)
C09D 5/36 (2006.01)
C09D 11/037 (2014.01)
C09C 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2012 PCT/EP2012/055537**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12130897**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2012 E 12712256 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2691478**

54 Título: **Pigmentos nacarados resistentes a la intemperie, método para su fabricación y uso de los mismos**

30 Prioridad:

28.03.2011 DE 102011015338

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

09.12.2016

73 Titular/es:

**ECKART GMBH (100.0%)
Güntersthal 4
91235 Hartenstein, DE**

72 Inventor/es:

**GRÜNER, MICHAEL;
SCHNEIDER, THOMAS y
KAUPP, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 593 483 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

Pigmentos nacarados resistentes a la intemperie, método para su fabricación y uso de los mismos.

5 Los pigmentos nacarados, que en su capa de acabado contienen óxido de titanio o que se elaboran a partir de partículas de TiO_2 , poseen una cierta actividad fotocatalítica. Cuando la luz ultravioleta actúa sobre un pigmento nacarado en presencia de agua y oxígeno, la actividad ultravioleta del pigmento nacarado puede desencadenar una degradación acelerada de los compuestos orgánicos, por ejemplo, de una matriz aglutinante. La mera proporción de rayos ultravioletas contenidos en la luz de día ya puede provocar dicha reacción, lo cual significa que para aplicaciones como pinturas para automóviles expuestas directamente a la intemperie deben emplearse pigmentos nacarados especialmente estabilizados. A fin de contrarrestar este efecto negativo sobre la aplicación externa y para reducir la fotoactividad, los pigmentos nacarados pueden dotarse de diferentes recubrimientos protectores. Estos se realizan, generalmente, por precipitación de compuestos de baja solubilidad, como óxidos metálicos, sobre la superficie de los pigmentos, a partir de soluciones acuosas de sales metálicas. Para ello se utilizan dos diferentes óxidos metálicos. A fin de fomentar la compatibilidad de los pigmentos con las diferentes pinturas, pero especialmente con los sistemas de base acuosa, que son más respetuosos con el medio ambiente, se aplica, por regla general, una modificación orgánica adicional de la capa de acabado, por ejemplo, mediante silanos.

20 Según la enseñanza de la patente EP 0 632 109 A1, se aplica un recubrimiento de tres capas sobre un sustrato en forma de plaquitas cubierto de óxidos metálicos. En una primera fase, se aplica una capa de SiO_2 ; en una segunda fase, un hidróxido o hidrato de óxido de cerio, aluminio o circonio; y, en una tercera fase, se aplica al menos un hidróxido o hidrato de óxido de cerio, aluminio o circonio, así como un reactivo de acoplamiento orgánico. La fabricación de tal estructura de triple capa implica, desfavorablemente, un gran despliegue técnico y, en consecuencia, un elevado coste. Además, los reactivos de acoplamiento deben ser hidrolizados antes de unirse a la superficie de los pigmentos. Sin embargo, según la enseñanza de la patente EP 0 888 410 B1, sólo un máximo de un 60% de los reactivos de acoplamiento añadidos queda unido a la superficie de los pigmentos.

30 La EP 0 888 410 B1 revela pigmentos nacarados modificados sobre la base de un sustrato en forma de plaquitas recubierto de óxidos metálicos. Según la enseñanza de la patente EP 0 888 410 B1, la capa de acabado se compone de al menos dos óxidos, mezcla de óxidos u óxidos mixtos de dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, dióxido de titanio o dióxido de circonio y un silano oligómero a base de agua. Por eso, la estructura de esta capa de acabado también resulta muy complicada y, en consecuencia, costosa en su fabricación.

35 La EP 1 682 622 B1 también revela una capa de acabado compuesta por dos óxidos metálicos, donde es necesario aplicar por precipitación, primero, una capa de óxido de cerio y, seguidamente, una capa de SiO_2 . En este caso, también se emplean mayormente silanos como reactivos de acoplamiento.

40 La EP 0 881 998 B1 revela pigmentos nacarados resistentes a la intemperie con una capa de acabado de óxido de aluminio, o bien, formada por una estructura también de doble capa compuesta por óxido de aluminio y óxido de cerio, así como de silanos como reactivos de acoplamiento.

45 La EP 1 727 864 A1 revela pigmentos nacarados resistentes a la intemperie con una capa de acabado sólo de SiO_2 . No obstante, estos pigmentos no siempre son completamente resistentes a la intemperie en todas las aplicaciones, especialmente cuando se trata de pigmentos de muy elevada calidad óptica.

50 La 0 141 174 B1 revela pigmentos nacarados resistentes a la intemperie con una capa de acabado que contiene hidróxido de cerio. En este folleto de patente se propone complementar dicha capa de acabado mediante una capa de silicato y, preferentemente, mediante otras capas de óxido, como pueden ser el óxido de aluminio o el óxido de zinc, para garantizar una mejor fijación de los siloxanos poliméricos que pueden actuar como agentes de acoplamiento.

55 Según el estado de la técnica arriba descrito, la actividad ultravioleta de la capa de TiO_2 con un alto índice de refracción queda suprimida, en la mayoría de los casos, mediante al menos dos diferentes capas de óxido o mediante una capa mixta formada por dos óxidos. El uso de diferentes óxidos afecta a las propiedades ópticas, especialmente al brillo de los pigmentos nacarados. Esto puede resultar particularmente desventajoso en presencia de pigmentos nacarados de muy alta calidad óptica, como los que hoy en día están disponibles gracias al empleo de sustratos sintéticos. Estos sistemas de capas relativamente complejos con varios óxidos u óxidos mixtos también requieren todo un despliegue técnico para su fabricación. Existe un rango pH óptimo para la precipitación de cada hidróxido metálico o hidrato de óxido metálico. Por lo tanto, las precipitaciones mixtas de diferentes hidróxidos o hidratos de óxido se realizan, en la mayoría de los casos, con valores pH que representan una aproximación a los valores óptimos necesarios para la precipitación de los hidróxidos puros o hidratos de óxidos puros. En consecuencia, no son posibles, por regla general, las reacciones de precipitación que supongan un ajuste óptimo de todas las condiciones necesarias para la precipitación de todos los componentes inorgánicos implicados.

En la EP 1 084 198 B1 se describen pigmentos de efecto que, gracias a la modificación de su superficie con reactivos de orientación, presentan una muy buena adherencia sobre la pintura base. No obstante, la EP 1 084 198 B1 no revela pigmentos nacarados resistentes a la intemperie y a la radiación ultravioleta.

5 El recubrimiento posterior de los pigmentos nacarados con hidróxido de cerio y SiO_2 se encuentra descrito en la publicación «Die Barriere macht den Unterschied» [La diferencia está en la barrera], Farbe und Lack 8/2007, págs. 20 - 25, de M. Jäger y U. Schmidt. Los pigmentos nacarados dotados de tal recubrimiento posterior se caracterizan por su buena resistencia a la intemperie, a diferencia de los pigmentos nacarados que presentan únicamente una capa de hidróxido de cerio o una capa de SiO_2 .

10 La DE 10 2006 009 129 A1 se refiere a un pigmento nacarado resistente a la intemperie con dos capas protectoras, donde la primera capa protectora comprende óxido de cerio y/o hidrato de óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y donde la segunda capa protectora se compone sustancialmente de SiO_2 . La segunda capa protectora presenta, además, un recubrimiento posterior químico-orgánico, el cual comprende al menos un α -silano unido a la segunda capa protectora a través de al menos un átomo de oxígeno.

15 La DE 10 2006 009 130 A1 se refiere a pigmentos nacarados resistentes a la intemperie realizados a base de plaquitas de vidrio que, como capa protectora, presentan A) una capa de SiO_2 , o bien, B) una primera capa con óxido de cerio y/o hidrato de óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y una segunda capa de SiO_2 . Además, se aplica sobre la capa protectora un recubrimiento superficial químico-orgánico.

20 La DE 10 2004 041 586 A1 se refiere a pigmentos nacarados con una primera capa protectora con óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y con una segunda capa protectora de SiO_2 , la cual está dotada de un recubrimiento posterior químico-orgánico.

25 La DE 196 39 783 A1 se refiere a pigmentos nacarados modificados para sistemas de pintura a base de agua, donde los pigmentos nacarados presentan una capa protectora compuesta por al menos dos óxidos y/o mezcla de óxidos y/u óxidos mixtos del grupo de dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de titanio y óxido de circonio y por un sistema de silanos oligómeros a base de agua.

30 La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición un pigmento nacarado resistente a la intemperie que no presenta las desventajas del estado de la técnica antes mencionadas. Lo que se pretende es que los pigmentos nacarados resistentes a la intemperie no se vean afectados por las capas de acabado, especialmente en sus propiedades ópticas.

35 Esta tarea ha sido resuelta mediante la puesta a disposición de un pigmento nacarado resistente a la intemperie, recubierto de uno o varios óxidos metálicos con un alto índice de refracción y compuesto por un sustrato en forma de plaquitas seleccionadas del grupo que consiste en plaquitas sintéticas de mica, plaquitas de vidrio, plaquitas de SiO_2 , plaquitas de Al_2O_3 , plaquitas sintéticas de boehmita, plaquitas de BiOCl y las mezclas de las mismas, y por una capa de acabado que se compone de las siguientes capas:

40 a) una capa con contenido de cerio, compuesta por óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/o hidrato de óxido de cerio, estando dicha capa con contenido de cerio aplicada directamente sobre la capa de óxidos metálicos con un alto índice de refracción,

45 b) una capa químico-orgánica de compatibilización que contiene o se compone de los productos de reacción de silanos oligómeros, presentando estos silanos oligómeros uno o varios grupos amino y estando la capa químico-orgánica de compatibilización aplicada directamente sobre la capa con contenido de cerio a).

50 Otra tarea consistía en la puesta a disposición de un método fácil y económico para fabricar los pigmentos nacarados conformes a la invención.

Esta tarea ha sido resuelta mediante un método de fabricación de pigmentos nacarados resistentes a la intemperie, el cual comprende los siguientes pasos:

55 a) Clasificación opcional del sustrato en forma de plaquitas, obteniendo sustratos que presentan los índices D_{10} , D_{50} y D_{90} en la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaños promediada en volumen con un intervalo ΔD de 0,7 - 1,4.

60 b) Suspensión de un sustrato en forma de plaquitas, obtenido opcionalmente según el paso a), en una solución acuosa, y recubrimiento del sustrato en forma de plaquitas con uno o varios óxidos metálicos con un alto índice de refracción, obteniéndose pigmentos nacarados.

c) Recubrimiento de los pigmentos nacarados obtenidos según el paso b) en una solución acuosa con una sal de cerio o un compuesto hidrolizable metalorgánico de cerio, obteniéndose una capa seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de cerio, hidrato de óxido de cerio y mezclas de los mismos.

5 d) Recubrimiento de los pigmentos nacarados obtenidos según el paso c) en una solución acuosa con silanos oligómeros.

e) Separación de los pigmentos nacarados recubiertos, lavado opcional con agua desmineralizada y secado a una temperatura entre 80° y 160°C.

10

Sustratos

La presente invención se basa en pigmentos nacarados resistentes a la intemperie con excelentes propiedades ópticas. Estas se refieren particularmente al brillo y a la pureza de color de los pigmentos nacarados en el medio de aplicación. Por consiguiente, los pigmentos nacarados conformes a la invención se basan exclusivamente en sustratos sintéticos en forma de plaquitas, que a diferencia, por ejemplo, de las plaquitas de mica naturales, presentan superficies muy lisas y bordes de rotura afilados.

15

Por lo tanto, los sustratos en forma de plaquitas se cogen del grupo formado por plaquitas sintéticas de mica, plaquitas de vidrio, plaquitas de SiO₂, plaquitas de Al₂O₃, plaquitas sintéticas de boehmita, plaquitas de BiOCl, así como las mezclas de las mismas.

20

Los sustratos sintéticos en forma de plaquitas se cogen preferentemente del grupo formado por plaquitas sintéticas de mica, plaquitas de vidrio, plaquitas de Al₂O₃ y las mezclas de las mismas. Son particularmente preferidas las plaquitas de vidrio y las plaquitas sintéticas de mica, así como las mezclas de las mismas.

25

Tales sustratos sintéticos son conocidos por una serie de patentes o solicitudes de patente. Si el sustrato sintético en forma de plaquitas se compone, por ejemplo, de plaquitas de vidrio, entonces se utilizan en el marco de esta invención preferentemente aquellas plaquitas fabricadas según los métodos descritos en los documentos EP 0 289 240 A1, WO 2004/056716 A1 y WO 2005/063637 A1. Las plaquitas de vidrio utilizables como sustrato pueden presentar, por ejemplo, una composición según la enseñanza de la EP 1 980 594 B1.

30

Los pigmentos nacarados de alta calidad óptica basados en sustratos sintéticos son conocidos por la EP 2 217 664 B1, que queda incorporada a la presente mediante referencia. En dicho documento se revelan sustratos con una distribución de tamaños muy estrecha que, sorprendentemente, permite la puesta a disposición de pigmentos nacarados con una pureza de color particularmente elevada y un alto brillo.

35

En una de las formas de realización, los pigmentos nacarados resistentes a la intemperie conformes a la invención presentan una distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaños promediada en volumen con los índices D₁₀, D₅₀ y D₉₀, teniendo esta distribución de frecuencia acumulada un intervalo ΔD en un rango comprendido entre 0,7 y 1,4. El intervalo ΔD se calcula según la fórmula (I):

40

$$\Delta D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$

45 Para caracterizar la distribución de tamaños de partícula se utiliza, conforme a la invención, el intervalo ΔD. Cuanto menor es el intervalo, más estrecho es la distribución de tamaños de partícula.

En las formas de realización particularmente preferidas, los pigmentos nacarados resistentes a la intemperie conformes a la invención presentan un intervalo ΔD en un rango comprendido entre 0,75 y 1,3; muy preferentemente, en un rango comprendido entre 0,8 y 1,2, y aún más preferentemente, en un rango comprendido entre 0,85 y 1,1.

50

Por encima de un intervalo ΔD de 1,4, no se obtienen pigmentos nacarados de color puro. Por debajo de un valor de 0,7 en la distribución de tamaños, la fabricación de los pigmentos nacarados con los métodos habituales resulta muy compleja y, en consecuencia, no es rentable.

55

Los pigmentos nacarados resistentes a la intemperie conformes a la invención pueden presentar cualquier tamaño medio de partícula D₅₀. Los valores D₅₀ de los pigmentos conformes a la invención oscilan, preferentemente, en un rango comprendido entre 3 y 80 μm. Los pigmentos conformes a la invención presentan preferentemente un valor D₅₀ del rango comprendido entre 5 y 63 μm; muy preferentemente, del rango comprendido entre 7 y 56 μm, y aún más preferentemente, del rango comprendido entre 9 y 49 μm.

60

Los valores D₁₀ de los pigmentos conformes a la invención oscilan, preferentemente, en un rango comprendido entre 1 y 25 μm. Los pigmentos conformes a la invención presentan preferentemente un valor D₁₀ del rango comprendido

entre 2 y 21 μm ; muy preferentemente, en un rango comprendido entre 3 y 18 μm , y aún más preferentemente, del rango comprendido entre 4 y 14 μm .

5 Los valores D_{90} de los pigmentos conformes a la invención oscilan, preferentemente, en un rango comprendido entre 6 y 250 μm . Más preferentemente, los pigmentos conformes a la invención presentan un valor D_{90} en un rango comprendido entre 15 y 210 μm .

10 Los valores D_{10} , D_{50} o D_{90} de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaños promediada en volumen, que se obtienen a través de métodos de difracción de láser, indican que un 10%, un 50% o un 90% de los pigmentos conformes a la invención presentan un diámetro igual o inferior al valor indicado en cada caso. Para ello, la curva de distribución de tamaños de los pigmentos es determinada mediante un aparato de la empresa Malvern (aparato: MALVERN Mastersizer 2000) según las especificaciones del fabricante. El análisis de las señales de luz dispersa se realizó según el método de Fraunhofer.

15 El espesor medio de los sustratos sintéticos en forma de plaquitas a recubrir oscila preferentemente en un rango comprendido entre 50 nm y 5000 nm; muy preferentemente, en un rango comprendido entre 60 nm y 3000 nm, y aún más preferentemente, en un rango comprendido entre 70 nm y 2000 nm.

20 En una de las formas de realización, el espesor medio de las plaquitas de vidrio, como sustrato a recubrir, oscila preferentemente en un rango comprendido entre 750 nm y 1500 nm. Tales plaquitas de vidrio están ampliamente disponibles a nivel comercial. Las plaquitas de vidrio más delgadas ofrecen unas ventajas añadidas. Los sustratos más delgados dan como resultado un menor espesor total de la capa de pigmentos conformes a la invención. También son preferidas las plaquitas de vidrio con un espesor medio en un rango comprendido entre 100 nm y 700 nm y, en particular, en un rango comprendido entre 150 nm y 600 nm, siendo especialmente preferido el rango comprendido entre 170 nm y 500 nm y siendo muy especialmente preferido el rango comprendido entre 200 nm y 400 nm.

25 En otra forma de realización, el espesor medio preferido para mica sintética como sustrato en forma de plaquitas a recubrir oscila en un rango comprendido entre 100 nm y 700 nm y, en particular, en un rango comprendido entre 120 nm y 600 nm, siendo especialmente preferido el rango comprendido entre 140 nm y 500 nm y siendo muy especialmente preferido el rango comprendido entre 150 nm y 450 nm.

35 Al aplicarse a los sustratos sintéticos en forma de plaquitas con un espesor medio inferior a 50 nm un recubrimiento de, por ejemplo, óxidos metálicos con un alto índice de refracción, entonces se obtienen pigmentos extremadamente susceptibles a la rotura, pudiendo romperse incluso durante su incorporación al medio de aplicación, lo cual implica a su vez una disminución importante del brillo. Además, los tiempos para recubrir sustratos tan delgados con, por ejemplo, óxidos metálicos con un alto índice de refracción, son muy prolongados debido a las altas superficies específicas (área superficial por unidad de peso del pigmento) de estos sustratos sintéticos no metálicos en forma de plaquitas, lo cual produce elevados costes de fabricación. Si el sustrato sobrepasa un espesor medio de 5000 nm, los pigmentos pueden resultar demasiado gruesos en su totalidad. Esto puede implicar un menor poder cubriente específico, es decir, superficie cubierta por unidad de peso del pigmento conforme a la invención, así como una menor orientación planoparalela en el medio de aplicación. Y una peor orientación redonda, a su vez, en una disminución del brillo.

40 En una forma de realización preferida, la desviación estándar del espesor de los sustratos artificiales es de un 15% a un 100%, siendo especialmente preferida un 20% a un 70%. Por debajo de la desviación estándar de un 15%, se obtienen pigmentos de efecto con flop de color. Por encima de una desviación estándar de un 100%, todo el conjunto de pigmentos contiene tantos pigmentos gruesos que se produce una peor orientación y, en consecuencia, una pérdida de brillo.

45 El espesor medio se calcula a partir de una película de pintura curada, en la que los pigmentos de efecto están sustancialmente orientados en planoparalelo a la base. Para ello, se examina una sección transversal de la película de pintura curada bajo un microscopio electrónico de barrido (MEB), determinando el espesor de al menos 100 pigmentos nacarados, para así obtener el promedio estadístico.

50 Los sustratos se recubren con al menos una capa de óxido metálico con un alto índice de refracción, para obtener el efecto de brillo nacarado habitual basado en interferencias. En el marco de esta invención, se entiende por «capa de óxido metálico con un alto índice de refracción» una capa con un índice de refracción $> 1,8$, preferentemente $> 2,0$.

55 Preferentemente, la al menos una capa con un alto índice de refracción contiene o se compone de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/o hidratos de óxidos metálicos del grupo formado por TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, FeTiO_3 , ZnO , SnO_2 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , VO_2 , V_2O_3 , $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$ y las mezclas de los mismos. Muy preferentemente, la al menos una capa con un alto índice de refracción contiene o se compone de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/o hidratos de óxidos metálicos del grupo formado por TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, FeTiO_3 y las mezclas de los mismos.

En una forma de realización también preferida, el sustrato está recubierto por una sola (en cifras: 1) capa de óxidos metálicos con un alto índice de refracción, compuesta por el grupo TiO_2 , Fe_2O_3 , TiFe_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, FeTiO_3 y las mezclas de los mismos.

5 Capa con contenido de cerio

La capa con contenido de cerio se compone de óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/o hidrato de óxido de cerio. El óxido de cerio se forma tras el secado de los pigmentos a altas temperaturas. Sorprendentemente, se ha demostrado que la capa con contenido de cerio permite, incluso en muy pequeñas cantidades, una protección UV suficiente, aunque en la presente invención se prescinde de una segunda capa protectora.

En las formas de realización preferidas, la cantidad de la capa con contenido de cerio oscila en un rango comprendido entre un 0,05 y un 0,9 por ciento en peso referido al peso total del pigmento nacarado. En este caso, la cantidad de la capa con contenido de cerio se convierte en cerio elemental.

Preferentemente, el porcentaje en peso, referido a la cantidad de pigmento nacarado empleada, no debe superar un 0,9% en peso, ya que, de lo contrario, la pérdida de la calidad óptica del pigmento podría ser excesiva. Además, al emplear cantidades superiores a un 0,9% en peso, se produce un desagradable tono amarillento. Este tono amarillento resulta tan obvio en la presente invención, porque los pigmentos nacarados conformes a la invención presentan propiedades ópticas de gran calidad, de manera que cualquier alteración, por pequeña que sea, puede tener un efecto muy desagradable. Por otro lado, por debajo de un 0,05% en peso, la estabilización adicional a la luz UV, por regla general, no es lo suficientemente intensa. En cada caso particular, el porcentaje en peso depende de la finura y, en consecuencia, de la superficie específica del pigmento nacarado, así como del grosor de la capa TiO_2 . Los pigmentos más finos y las capas de TiO_2 más gruesas necesitan generalmente un mayor contenido de óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/o hidrato de óxido de cerio.

En las formas de realización especialmente preferidas, la cantidad de la capa con contenido de cerio oscila en un rango comprendido entre un 0,1 y un 0,7% en peso, referido al respectivo peso total del pigmento nacarado.

El contenido de óxido de cerio en la capa con contenido de cerio se determina, por ejemplo, mediante el análisis por fluorescencia de rayos X (XRF). A este fin, los pigmentos se mezclan con tetraborato de litio, se funden bajo atmósfera oxidante y se miden en forma de pastillas de vidrio homogéneas. El aparato de medición utilizado fue el Advantix ARL de la empresa Thermo Scientific. Otro método para determinar el contenido de óxido de cerio es el XPS. Mediante este método se puede obtener adicionalmente por pulverización catódica un perfil de profundidad de los elementos del recubrimiento superficial. El contenido de óxido de cerio en la capa con contenido de cerio se determina preferentemente mediante el análisis por fluorescencia de rayos X.

En las formas de realización más preferidas, el recubrimiento de los pigmentos nacarados con la capa protectora con contenido de cerio se efectúa en un medio acuoso. Se supone que en este caso —al contrario de la ruta de separación de disolventes orgánicos descrita en la EP 1 682 622 B1— se forma una capa protectora más homogénea y mejor estructurada. Por eso, parece que se necesite muy poco material para obtener una suficiente resistencia a la radiación ultravioleta y a la intemperie.

45 Silanos oligómeros a base de agua

El silano oligómero a base de agua es conocido por las EP 0 675 128, EP 0 716 127 y EP 0 716 128. Su uso como capa orgánica de compatibilización en pigmentos nacarados resistentes a la intemperie es conocido por la 0 888 410 B1. Estos silanos oligómeros a base de agua contienen al menos un tipo de grupos funcionales. En el marco de esta invención, se entenderá por «grupo funcional de enlaces» un grupo funcional capaz de entrar en una interacción química con el aglutinante. Tal interacción química puede consistir en un enlace covalente, un enlace por puente de hidrógeno o una interacción iónica.

La elección de un grupo funcional adecuado depende de la naturaleza química del aglutinante. Preferentemente, debe elegirse un grupo funcional compatible químicamente con las funcionalidades del aglutinante, para así permitir una buena fijación. Esta propiedad es muy importante con miras a obtener unos pigmentos nacarados resistentes a la intemperie y a la radiación ultravioleta, porque de esta manera se garantiza una adherencia lo suficientemente fuerte entre el pigmento y el aglutinante curado. Esto puede comprobarse, por ejemplo, mediante ensayos de adherencia como el método de corte de trama cruzada tras la exposición a la prueba de agua de condensación según DIN 50 017. La superación de un ensayo de este tipo representa un requisito necesario para el uso de los pigmentos nacarados resistentes a la intemperie en las pinturas para automóviles.

Estos silanos oligómeros a base de agua deben contener forzosamente grupos amino como grupo funcional. La función amino es un grupo funcional capaz de entrar en una o varias interacciones químicas con la mayoría de los grupos presentes en los aglutinantes. Esto puede implicar un enlace covalente, por ejemplo, con funciones isocianato o carboxilato del aglutinante, o bien, enlaces por puente de hidrógeno tales como con funciones OH o

COOR, o también interacciones iónicas. Por lo tanto, una función amino es muy adecuada para establecer una unión química entre el pigmento nacarado y diferentes tipos de aglutinantes.

5 En otras formas de realización preferidas, los silanos oligómeros a base de agua presentan grupos alquilo de 1 a 18 átomos de C. Mediante los grupos alquilo, la superficie de los pigmentos queda parcialmente hidrofobizada, lo que permite una repulsión del agua y una mejor orientación planoparalela en el medio de aplicación. Aún más preferentemente, los grupos alquilo contienen de 2 a 10 átomos de C y, muy preferentemente, de 3 a 6 átomos de C.

10 Los grupos alquilo pueden ser lineales, ramificados o, en su caso, circulares.

Los silanos oligómeros a base de agua se obtienen preferentemente

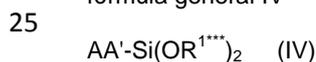
mezclando aminoalquilalcoxisilanos solubles en agua de la fórmula general II



preferentemente aminopropiltriethoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano o aminopropilmetildimetoxisilano, con alquiltrialcoxisilanos no solubles en agua de la fórmula general IIIa



preferentemente propiltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, metiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano o isobutiltriethoxisilano, y/o dialquildialcoxisilanos no solubles en agua de la fórmula general IV



preferentemente dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, metilpropildimetoxisilano o metilpropildietoxisilano, y/o mezclas de alquiltrialcoxisilanos y dialquildialcoxisilanos no solubles en agua de las fórmulas generales III y IV,

30 donde R representa un grupo orgánico aminofuncional,

R^1 , R^{1*} , R^{1**} y R^{1***} representan un resto de metilo o etilo,

35 R^2 representa un resto de alquilo lineal o cíclico o ramificado con 1 a 8 átomos de C,

A representa un resto de alquilo no ramificado o ramificado con 1 a 3 átomos de C, y

40 A' representa un resto de alquilo no ramificado o ramificado con 1 a 3 átomos de C siendo $0 < y \leq 1$;

agregando agua a la mezcla y

ajustando el valor pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8, y

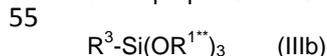
45 eliminando el alcohol ya existente y/o generado durante la reacción.

Además, el silano oligómero puede obtenerse

mezclando moles Q de aminoalquilalcoxisilanos solubles en agua de la fórmula general II



preferentemente aminopropiltriethoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano o aminopropilmetildimetoxisilano, con moles M de alquilalcoxisilanos no solubles en agua de la fórmula general IIIb



donde R representa un grupo orgánico aminofuncional,

60 R^1 , R^{1*} y R^{1**} representan un resto de metilo o etilo, y

R^3 representa un resto de alquilo lineal o cíclico o ramificado con 1 a 6 átomos de C o un grupo ureidoalquilo de la fórmula general V



preferentemente $b = 3$, siendo $0 < y \leq 1$,

en la proporción molar $0 < M/Q \leq 2$,

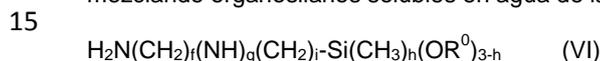
5 agregando agua a la mezcla,

ajustando el valor pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8, y

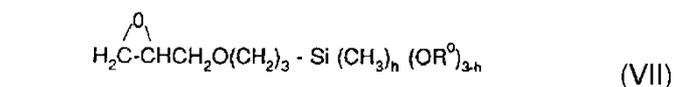
10 opcionalmente, eliminando el alcohol ya existente y/o generado durante la reacción.

Además, el silano oligómero puede obtenerse

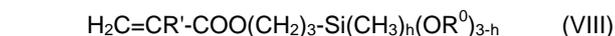
mezclando organosilanos solubles en agua de la fórmula general VI



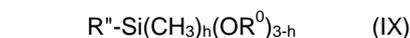
siendo $0 \leq f \leq 6$, $g = 0$ si $f = 0$, $g = 1$ si $f > 1$, $0 \leq i \leq 6$, $0 \leq h \leq 1$ y donde R^0 representa un grupo metílico, etílico, propílico o isopropílico, preferentemente aminopropiltriétoxissilano, con organosilanos solubles en agua, pero no estables en un medio acuoso, de la fórmula general VII



siendo $0 < h \leq 1$ y donde R^0 representa un resto de metilo, etilo, propilo o isopropilo, preferentemente glicidiloxipropiltrimetoxissilano, y/o de la fórmula general VIII



siendo $0 \leq h \leq 1$ y donde R^0 representa un resto de metilo, etilo, propilo o isopropilo y donde R' representa un resto de metilo o hidrógenos, preferentemente metacriloxipropiltrimetoxissilano, y un organosilano no soluble en agua de la fórmula general IX



35 siendo $0 \leq h \leq 1$ y donde R^0 representa un resto de metilo, etilo, propilo o isopropilo y donde R'' representa un resto de hidrógeno lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C, preferentemente propiltrimetoxissilano,

en la proporción molar $M = a / (b + c + d)$, siendo «a» la suma de los números de moles de los organosilanos según la fórmula VI, siendo «b» la suma de los números de moles de los organosilanos según la fórmula VII, siendo «c» la suma de los números de moles de los organosilanos según la fórmula VIII y siendo «d» la suma de los números de moles de los organosilanos según la fórmula IX, con $0 \leq M \leq 3$, especialmente para M igual a 0 con «a» igual a 0 y/o «c» igual a «d» igual a 0 y $b \geq 1$, así como preferentemente $0,5 \leq M \leq 3$;

45 agregando una mezcla de agua/ácido a la mezcla,

ajustando el valor pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8, y

opcionalmente, eliminando el alcohol ya existente y/o generado durante la reacción.

50 Preferentemente, durante la separación del alcohol por destilación, se debe agregar tanta agua como alcohol o mezcla de alcohol/agua ha de eliminarse del medio de reacción. Para ajustar el valor pH, los ácidos monobásicos son especialmente adecuados. Los productos así obtenidos no liberan más alcoholes mediante hidrólisis, aunque se diluyan con agua, y presentan un punto de inflamación considerablemente superior a 70°C.

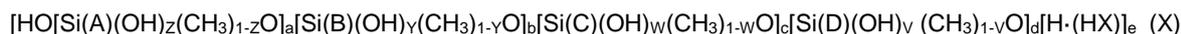
55 El porcentaje que representa la capa de acabado con respecto a la totalidad del pigmento nacarado oscila preferentemente en un rango comprendido entre un 0,3 y un 2,5% en peso, más preferentemente, en un rango comprendido entre un 0,4 y un 2,1% en peso, y muy preferentemente, en un rango comprendido entre un 0,5 y un 1,8% en peso, referido en cada caso al peso total del pigmento nacarado. Este porcentaje sorprendentemente bajo que representa la capa de acabado con respecto al pigmento nacarado conforme a la invención se debe a la combinación especialmente ventajosa entre ambos componentes.

60 Obviamente, los silanos oligómeros a base de agua se fijan de forma excelente a la capa con contenido de cerio, por lo que —a diferencia del estado de la técnica— no se necesita ninguna capa adicional de óxido metálico en la capa

de acabado. Gracias al reducido contenido en óxido de cerio, las propiedades ópticas del pigmento nacarado conforme a la invención no se ven afectadas negativamente. Con ayuda de los sistemas de silanos oligómeros a base de agua pueden aplicarse, sin problema alguno, incluso grupos no solubles o difícilmente solubles en agua, como, por ejemplo, grupos alquilo de silanos, sobre la superficie de los pigmentos nacarados.

5 Los silanos oligómeros a base de agua obtenidos (composiciones con contenido de organopolisiloxano a base de agua) están sustancialmente libres de disolventes orgánicos y poseen un punto de inflamación superior a 70°C. Al mezclarse con agua, los grupos alquilo ya quedan sustancialmente hidrolizados, de manera que, al diluirse con agua, se liberan mediante hidrólisis alcoholes (metanol, etanol) en cantidades inferiores a un 5% en peso.

10 Como resultado se obtienen, por ejemplo, compuestos con la siguiente estructura aproximada (fórmula X)



15 Donde:

A = resto de aminoalquilo derivado de la fórmula general VI,

20 B = resto de alquilo de éter glicídico derivado de la fórmula general VII,

C = resto de acriloxialquilo o metacriloxialquilo de la fórmula general VIII,

D = resto de alquilo de la fórmula general IX,

25 HX = ácido monobásico, donde X = resto de ácido inorgánico u orgánico, como, por ejemplo, cloruro, nitrato, formiato, acetato,

30 siendo v igual a 0 o 1 y w igual a 0 o 1 e y igual a 0 o 1 y z igual a 0 o 1 y a + b + c + d ≥ 4 y a ≤ e ≤ 2a, con 0 ≤ a / (b + c + d) ≤ 3, especialmente para a / (b + c + d) igual a 0 con a = 0 y/o c igual a d igual a 0 y b ≥ 1, así como para 0,5 ≤ a / (b + c + d) ≤ 3.

35 La función de los grupos hidroxilo siliciofuncionales consiste en formar uniones químicas con los grupos hidroxilo de la capa con contenido de cerio en la superficie de los pigmentos nacarados. De esta manera, se establece una unión estable entre el silano y la superficie de los pigmentos.

40 Los grupos organofuncionales del silano oligómero tienen la función de establecer uniones con el polímero de la pintura a base de agua. Dado que los oligómeros pueden equiparse con varios grupos funcionales distintos, el pigmento puede utilizarse en diferentes sistemas de pintura a base de agua. El hecho de equiparse con grupos metacrílicos y grupos amino significa, por ejemplo, que el pigmento es utilizable para sistemas de pintura a base de agua con poliéster como polímero y para sistemas de pintura a base de agua con poliuretano como polímero.

45 Los silanos oligómeros a base de agua obtenidos (composiciones con contenido de organopolisiloxano a base de agua) están, de forma ventajosa, sustancialmente libres de disolventes orgánicos y poseen un punto de inflamación superior a 70°C. Al mezclarse con agua, los grupos alquilo ya quedan sustancialmente hidrolizados, de manera que, al diluirse con agua, se liberan mediante hidrólisis alcoholes, como, por ejemplo, metanol o etanol, en cantidades inferiores a un 5% en peso

50 Son ejemplos de silanos oligómeros a base de agua los siguientes: hidrolizado de aminosilano acuoso, sin alcohol (Dynasylan Hydrosil 1151), cooligómero de siloxano amino/alquilofuncional acuoso, sin alcohol (Dynasylan Hydrosil 2627), cooligómero de siloxano diaminolalquilfuncional acuoso, sin alcohol (Dynasylan Hydrosil 2776), cooligómero de siloxano amino/vinilfuncional acuoso, sin alcohol (Dynasylan Hydrosil 2907), cooligómero de siloxano amino/alquilfuncional acuoso, sin alcohol (Dynasylan Hydrosil 2909), oligómero de siloxano epoxifuncional acuoso, libre de alcohol (Dynasylan Hydrosil 2926) o cooligómero de siloxano amino/metacrilatofuncional acuoso, sin alcohol (Dynasylan Hydrosil 2929) o cooligómero de siloxano amino/metacrilatofuncional acuoso, sin alcohol (Dynasylan Hydrosil 2929), sistema de diaminosilano oligomérico (Dynasylan 1146).

Adicionalmente, pueden utilizarse otros silanos.

60 Es muy preferible que el recubrimiento de los pigmentos nacarados con toda la capa de acabado se realice en un medio acuoso.

Resulta más económico realizar el recubrimiento en un medio acuoso que hacerlo en un medio orgánico, además de poder evitar así el problema de la eliminación de disolventes orgánicos.

Además, la tarea según la presente invención se resuelve mediante un método para fabricar pigmentos nacarados resistentes a la intemperie, el cual comprende los siguientes pasos:

- 5 a) Clasificación opcional de los sustratos en forma de plaquitas, obteniendo sustratos que presentan los índices D_{10} , D_{50} y D_{90} en la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaños promediada en volumen con un intervalo ΔD de 0,7 - 1,4.
- b) Suspensión de los sustratos en forma de plaquitas según el paso a) en una solución acuosa.
- 10 c) Recubrimiento de los pigmentos nacarados obtenidos según el paso b) en una solución acuosa con una sal de cerio o un compuesto hidrolizable metalorgánico de cerio, obteniéndose una capa seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de cerio, hidrato de óxido de cerio y mezclas de los mismos.
- 15 d) Recubrimiento de los pigmentos nacarados obtenidos según el paso c) en una solución acuosa con silanos oligómeros a base de agua.
- e) Separación de los pigmentos nacarados recubiertos, lavado con agua desmineralizada, en caso necesario, y secado a una temperatura entre 80° y 160°C.
- 20 Para la precipitación de la capa con contenido de cerio se utilizan sales preferentes o compuestos metalorgánicos de cerio hidrolizables, como acetato de cerio (III), acetilacetato de cerio (III), nitrato de cerio (III), cloruro de cerio (III), sulfato de cerio (III) o nitrato de amonio cérico (IV). La precipitación se realiza a una temperatura entre 30°C y 100°C, preferentemente, entre 40°C y 75°C.
- 25 El valor pH de esta precipitación es, preferentemente, de 3 a 7 y, en caso necesario, debe mantenerse constante agregando simultáneamente ácido o base o un sistema tampón adecuado.

La precipitación del silano oligómero a base de agua se realiza a una temperatura de un rango comprendido entre 75°C y 80°C y con un valor pH de un rango comprendido entre 5 y 11.

30 La influencia del recubrimiento sobre las propiedades ópticas de los pigmentos nacarados se hace especialmente evidente después de la exposición a la prueba de agua de condensación. En un sistema de pintura base/pintura transparente, la prueba de agua de condensación permite, además, obtener datos acerca de la humectación e incorporación de los pigmentos nacarados a la matriz aglutinante. Tras la exposición a condiciones exactamente definidas en la prueba de agua de condensación según DIN 50 017 (condensación de agua en un clima constante), se evalúa, por un lado, la adherencia mediante el método de corte de trama cruzada y, por otro lado, las propiedades ópticas, como la nitidez de la imagen (DOI: distinctness of image), el comportamiento de hinchamiento o el brillo, en comparación con una muestra no sometida a prueba. A pesar de su exposición al agua de condensación, las propiedades ópticas de los pigmentos nacarados conformes a la invención no se ven afectados de forma significativa. También en la prueba de corte de trama cruzada, los pigmentos nacarados conformes a la invención muestran resultados sorprendentemente buenos. Se ha demostrado que el empleo de un sistema de silanos oligómeros sobre la superficie de los pigmentos recubiertos dificulta considerablemente la penetración de agua o humedad en el recubrimiento. Se supone que esto se debe a la combinación mejorada entre el grado de reticulación y el grado de unión de los silanos a la superficie de los pigmentos recubiertos. En un sistema de silanos oligómeros a emplear conforme a la invención, ya se obtiene por la mera oligomerización un mayor grado de reticulación de los silanos. De este modo, queda garantizada una modificación superficial homogénea de la superficie de los pigmentos recubiertos. El grado de unión de los silanos define la fuerza de enlace entre la superficie de los pigmentos recubiertos y el sistema de silanos oligómeros a emplear conforme a la invención.

50 Una comparación entre los pigmentos nacarados conformes a la invención y los pigmentos nacarados con sólo una capa con contenido de cerio muestra claramente que estos últimos presentan una pérdida de sus propiedades ópticas en la prueba de agua de condensación, y no ofrecen la adherencia deseada al aplicarse el método de corte de trama cruzada. Sorprendentemente, los pigmentos nacarados conformes a la invención muestran en la prueba de agua de condensación unos resultados comparables o incluso mejores que los pigmentos nacarados que presentan en su estructura de capas tanto una capa con contenido de cerio como una capa de SiO_2 de superficie modificada con silanos monómeros. Fue imprevisible el hecho de que la sustitución de una capa de SiO_2 de superficie modificada con silanos monómeros por un sistema de silanos oligómeros no redundaría en una pérdida de las propiedades adhesivas y ópticas bajo las condiciones de la prueba de agua de condensación. Con miras a los pigmentos conocidos del estado de la técnica, que presentan una capa de SiO_2 como capa de barrera adicional, fue sorprendente que incluso sin esta capa de barrera adicional se pudieran obtener pigmentos resistentes a la intemperie. Aparte de una reducción de los costes de fabricación, también resulta muy favorable que, gracias a ahorrarse una capa, se pueda obtener una capa de pigmentos nacarados que cumple los requisitos necesarios, como, por ejemplo la resistencia a la intemperie, y que al mismo tiempo no se ve afectada de forma significativa en sus propiedades ópticas por las capas adicionales.

65

Frente a los silanos monómeros o mezclas de silanos monómeros, el empleo de sistemas de silanos oligómeros ofrece la ventaja de que se aplica una composición prerreticulada sobre la superficie de los pigmentos recubiertos. Sin embargo, al emplearse silanos monómeros, se produce una situación de competencia entre los componentes del silano y los grupos OH de la superficie de los pigmentos recubiertos, ya que son de distinta reactividad, por lo que se aplica un recubrimiento con un grado de reticulación variable.

Se puede demostrar, por ejemplo, que el grado de reticulación de los aminosilanos monómeros altamente reactivos, como el Dynasytan AMEO, puede variar mucho sobre la superficie de los pigmentos recubiertos y, por lo tanto, la modificación de la superficie puede no ser homogénea. También el grado de unión de los silanos a la superficie de los pigmentos recubiertos puede variar a causa de la situación de competencia entre los grupos OH de los silanos monómeros y los grupos OH reactivos sobre la superficie de los pigmentos a recubrir, aumentando así aún más la falta de homogeneidad de la modificación superficial. Dicha falta de homogeneidad de la modificación superficial queda especialmente evidente bajo las condiciones de la prueba de agua de condensación, mostrándose en forma de peores propiedades ópticas y adhesivas.

Otro factor nada desdeñable, especialmente en las aplicaciones exteriores y pinturas para automóviles, es la resistencia a la intemperie de los pigmentos empleados. En la prueba de exposición acelerada a la intemperie, los pigmentos nacarados conformes a la invención se caracterizan por sus mínimas desviaciones de color o su mínima pérdida de brillo.

Debido a la actividad ultravioleta del pigmento nacarado con contenido de óxido de titanio, que puede desencadenar una degradación acelerada de los compuestos orgánicos, por ejemplo, de una matriz aglutinante, se emplean en las aplicaciones exteriores pigmentos nacarados estabilizados. A fin de comprobar la eficacia de la estabilización, las aplicaciones de pintura de pigmentos nacarados se exponen a la acción de la luz ultravioleta, realizándose seguidamente una medición colorimétrica para comparar los valores obtenidos con las correspondientes muestras no expuestas. La desviación de color ΔE^* es una medida que indica la resistencia a la acción de la luz de la pintura pigmentada. Los pigmentos nacarados conformes a la invención no afectan de forma significativa a las propiedades ópticas de una pintura con contenido de melamina.

El objeto de la presente invención es, además, el uso de los pigmentos nacarados conformes a la invención para la pigmentación de pinturas, tintas de impresión, plásticos y productos cosméticos. Para ello, pueden utilizarse como mezclas con pigmentos habituales, por ejemplo, pigmentos inorgánicos y orgánicos de absorción, pigmentos de efecto como pigmentos de efecto metálico y pigmentos nacarados y/o pigmentos LCP.

Los usos preferidos de los pigmentos nacarados resistentes a la intemperie conformes a la invención son recubrimientos, pinturas, pinturas para automóviles, pinturas en polvo y tintas de impresión.

En otra forma de realización, la presente invención comprende pigmentos nacarados resistentes a la intemperie basados en plaquitas sintéticas de mica y cubiertas con al menos una capa de óxido metálico de alto índice de refracción, así como con una capa de acabado compuesta por a) una capa con contenido de cerio y b) una capa orgánica de compatibilización, donde el porcentaje en peso que ocupa la capa de acabado con respecto a la totalidad del pigmento nacarado es de un 0,3 a un 2,5% en peso referido al peso total del pigmento nacarado.

En otra forma de realización, la invención comprende pigmentos nacarados resistentes a la intemperie basados en plaquitas de vidrio cubiertas con al menos una capa de óxido metálico de alto índice de refracción, así como con una capa de acabado compuesta por a) una capa con contenido de cerio y b) una capa orgánica de compatibilización, donde dicha capa orgánica de compatibilización se compone de silanos oligómeros a base de agua y donde los silanos comprenden grupos amino.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos están destinados a explicar la invención de forma más detallada, pero sin limitarla. Todos los porcentajes se entenderán como % en peso.

I. Fabricación de los pigmentos

Ejemplo 1

150 g de pigmento nacarado color plata a base de plaquitas de vidrio, Luxan C001 (empresa ECKART), disponible en el mercado, fueron suspendidos en 1.150 ml de agua desmineralizada y calentados a 85°C bajo agitación turbulenta. El valor pH fue bajado a 4,2 mediante ácido clorhídrico diluido. Después, se agregó una solución compuesta por 1,4 g de $Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O$, diluidos en 40 ml de agua desmineralizada. Al mismo tiempo, el valor pH fue mantenido constante añadiendo gota a gota una solución NaOH al 10%. Una vez agregada la solución por completo, se siguió agitando durante 1 hora y, a continuación, el valor pH fue ajustado a 10 mediante hidróxido de sodio diluido. Después, se agregaron a la suspensión 5,7 g de Dynasytan 1146, diluidos con 24,3 g de agua

desmineralizada, y se siguió agitando durante 180 minutos, para luego filtrar la suspensión y lavar la torta de filtración con agua desmineralizada. La torta de filtración fue secada al vacío a una temperatura de 95°C. El pigmento tenía un contenido Ce teórico de un 0,3% en peso referido al peso total del pigmento.

- 5 El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaños de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): $D_{10} = 17,4 \mu\text{m}$, $D_{50} = 35,8 \mu\text{m}$, $D_{90} = 65,5 \mu\text{m}$.

Ejemplo 2

- 10 100 g de pigmento nacarado color plata a base de mica sintética, Symic C001 (empresa ECKART), disponible en el mercado, fueron suspendidos en 850 ml de agua desmineralizada y calentados a 85°C bajo agitación turbulenta. El valor pH fue bajado a 4,2 mediante ácido clorhídrico diluido. Después, se agregó una solución compuesta por 0,93 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, diluidos en 40 ml de agua desmineralizada. Al mismo tiempo, el valor pH fue mantenido constante añadiendo gota a gota una solución NaOH al 10%. Una vez agregada la solución por completo, se siguió agitando durante 1 hora y, a continuación, el valor pH fue ajustado a 10 mediante hidróxido de sodio diluido.
- 15 Después, se agregaron a la suspensión 5,7 g de Dynasylan Hydrosil 2627, diluidos con 24,3 g de agua desmineralizada, y se siguió agitando durante 180 minutos, para luego filtrar la suspensión y lavar la torta de filtración con agua desmineralizada. La torta de filtración fue secada al vacío a una temperatura de 95°C. El pigmento tenía un contenido Ce teórico de un 0,3% en peso referido al peso total del pigmento.

- 20 El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaños de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): $D_{10} = 12,0 \mu\text{m}$, $D_{50} = 23,1 \mu\text{m}$, $D_{90} = 41,6 \mu\text{m}$.

Ejemplo comparativo 1

- 25 100 g de pigmento nacarado color plata a base de plaquitas de vidrio, Luxan C001 (empresa ECKART), disponible en el mercado, fueron suspendidos en 500 ml de isopropanol y llevados a punto de ebullición.

- 30 Agitando se agregaron primero 2,0 g de H_2O y después, en el espacio de una hora, se añadió una solución de 0,93 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ en 8 g de isopropanol. Después se agregó una solución de 0,45 g de etilendiamina en 3,0 g de H_2O .

- 35 Después, fueron introduciéndose continuamente, durante un espacio de 2 horas, 7,0 g de tetraetoxisilano y 22 g de isopropanol mediante una bomba dosificadora (Ismatec). A continuación, se dejó reaccionar la suspensión durante 6 horas. Después, se agregaron 0,4 g de Dynasylan AMEO y 1,3 g de Dynasylan 9116, dejando que se enfriara la mezcla lentamente. La mezcla fue agitada durante toda la noche a temperatura ambiente y fue filtrada al día siguiente. Seguidamente, la torta de filtración de pigmentos fue secada al vacío a una temperatura de 80°C.

- 40 El pigmento tenía un contenido teórico de Ce de un 0,3% en peso y un contenido de SiO_2 de un 1,9% en peso, referido en cada caso al peso total del pigmento. El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaños de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): $D_{10} = 17,6 \mu\text{m}$, $D_{50} = 36,0 \mu\text{m}$, $D_{90} = 66,3 \mu\text{m}$.

Ejemplo comparativo 2

- 45 100 g de pigmento nacarado color plata a base de mica sintética, Symic C001 (empresa ECKART), disponible en el mercado, fueron suspendidos en 500 ml de isopropanol y llevados a punto de ebullición.

- 50 Agitando se agregaron primero 2,0 g de H_2O y después, en el espacio de una hora, se añadió una solución de 0,93 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ en 8 g de isopropanol. Después se agregó una solución de 0,45 g de etilendiamina en 3,0 g de H_2O .

- 55 Después, fueron introduciéndose continuamente, durante un espacio de 2 horas, 10,4 g de tetraetoxisilano y 22 g de isopropanol mediante una bomba dosificadora (Ismatec). A continuación, se dejó reaccionar la suspensión durante 6 horas. Después, se agregaron 0,4 g de Dynasylan AMEO y 1,3 g de Dynasylan 9116, dejando que se enfriara la mezcla lentamente. La mezcla fue agitada durante toda la noche a temperatura ambiente y fue filtrada al día siguiente. Seguidamente, la torta de filtración de pigmentos fue secada al vacío a una temperatura de 80°C.

- 60 El pigmento tenía un contenido teórico de Ce de un 0,3% en peso y un contenido de SiO_2 de un 2,8% en peso, referido en cada caso al peso total del pigmento. El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaños de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): $D_{10} = 12,2 \mu\text{m}$, $D_{50} = 23,4 \mu\text{m}$, $D_{90} = 42,5 \mu\text{m}$.

Ejemplo comparativo 3

Pigmento nacarado resistente a la intemperie, Phoenix CFE 1001 (empresa ECKART), disponible en el mercado. El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaños de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): $D_{10} = 9,4 \mu\text{m}$, $D_{50} = 20,8 \mu\text{m}$, $D_{90} = 39,0 \mu\text{m}$.

5 Ejemplo comparativo 4

100 g de pigmento nacarado color plata a base de plaquitas de vidrio, Luxan C001 (empresa ECKART), disponible en el mercado, fueron suspendidos en 500 ml de isopropanol y llevados a punto de ebullición.

10 Agitando se agregaron primero 2,0 g de H_2O y después, en el espacio de una hora, se añadió una solución de 0,93 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ en 8 g de isopropanol. A continuación, se dejó reaccionar la suspensión durante 1 hora. La mezcla fue agitada durante toda la noche a temperatura ambiente y fue filtrada al día siguiente. Seguidamente, la torta de filtración de pigmentos fue secada al vacío a una temperatura de 80°C .

15 El pigmento tenía un contenido teórico de Ce de un 0,3% en peso, referido al peso total del pigmento.

El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaños de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): $D_{10} = 17,5 \mu\text{m}$, $D_{50} = 35,9 \mu\text{m}$, $D_{90} = 65,7 \mu\text{m}$.

20 II. Caracterización de los pigmentos

Ila. Medición del tamaño de partículas

25 La curva de distribución de tamaños de los sustratos sintéticos en forma de plaquitas, así como de los pigmentos nacarados, fue determinada mediante un aparato de la empresa Malvern (aparato: MALVERN Mastersizer 2000) según las especificaciones del fabricante. Para ello, se introdujeron aprox. 0,1 g del correspondiente sustrato o pigmento en forma de suspensión acuosa, sin adición de agentes dispersantes, en la estación de preparación de muestras, agitando continuamente con una pipeta de Pasteur y tomando varias mediciones. A partir de los diferentes resultados de las mediciones se calcularon los valores medios resultantes. El análisis de las señales de luz dispersa se realizó según el método de Fraunhofer.

30 Por el tamaño medio D_{50} se entiende en el marco de esta invención el valor D_{50} de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaños promediada en volumen, que se obtiene a través de métodos de difracción de láser. El valor D_{50} indica que un 50% de los sustratos sintéticos en forma de plaquitas o de los pigmentos presenta un diámetro igual o inferior al valor indicado, por ejemplo, $20 \mu\text{m}$. De forma correspondiente, el valor D_{90} indica que un 90% de los sustratos o pigmentos presenta un diámetro igual o inferior al respectivo valor. Además, el valor D_{10} indica que un 10% de los sustratos o pigmentos presenta un diámetro igual o inferior al respectivo valor.

40 Ilb. Determinación del espesor medio de los sustratos sintéticos en forma de plaquitas

45 Para determinar el espesor medio de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de plaquitas, los sustratos o pigmentos fueron incorporados mediante un pincel con cartucho a una pintura transparente de 2 componentes, Autoclear Plus HS de la empresa Sikkens, en una proporción de un 10% en peso, y fueron aplicados sobre una lámina plástica con ayuda de una raqueta espiral (con un espesor de la película húmeda de $26 \mu\text{m}$) y se dejaron secar. Al cabo de 24 horas de secado, se realizaron secciones transversales de estas películas aplicadas mediante raqueta y se midieron en un microscopio electrónico de barrido. Se midieron al menos 200 partículas de pigmento, para obtener una estadística conclusiva.

50 Ilc. Determinación del contenido de óxido de cerio

El contenido de óxido de cerio de los pigmentos fue determinado mediante un análisis por fluorescencia de rayos X (XRF).

55 Para ello, el pigmento fue incorporado a una pastilla de vidrio de tetraborato de litio, fue fijado en las copas medidores para muestras sólidas y fue medido. El aparato medidor utilizado fue el Advantix ARL de la empresa Thermo Scientific.

60 III. Resistencia a la intemperie de los pigmentos

A. Prueba de agua de condensación

65 Algunas muestras de pigmento fueron incorporadas a un sistema de pintura a base de agua realizándose las aplicaciones de prueba mediante pulverización. Sobre la pintura base fue aplicada una pintura transparente de 1 componente, habitual en el mercado, que después fue secada al horno. Estas aplicaciones fueron sometidas a

prueba según DIN 50 017 (condensación de agua en un clima constante). Inmediatamente después de esta prueba, se examinó la adherencia en comparación con la muestra no sometida a prueba, mediante el método de corte de trama cruzada según DIN EN ISO 2409. Aquí, Gt 0 significa que no se ha producido ningún cambio y Gt5 indica un cambio muy importante.

5 El comportamiento de hinchamiento fue evaluado visualmente inmediatamente después de la exposición a la prueba de agua de condensación de acuerdo a la norma DIN 53230. Aquí, el índice 0 significa: sin cambios, y el índice 5 significa: cambio muy importante.

10 Finalmente se evaluó visualmente la nitidez de la imagen, DOI (distinctness of image). Este factor puede verse sustancialmente afectado por los procesos de hinchamiento debido a la retención de agua.

Tabla 1: Resultados de la prueba de agua de condensación

Muestra	Brillo 20° antes de la prueba de agua de condensación	Brillo 20° después de la prueba de agua de condensación	Pérdida de brillo	DOI	Corte de trama cruzada, inmediato	Hinchamiento, visual
Ejemplo 1	90,3	89,7	<1 %	78,2	0	0
Ejemplo 2	91,2	90,8	<1 %	80,4	0	0
Ejemplo comparativo 1	94,1	86,6	8%	70,5	3	2
Ejemplo comparativo 2	92,5	90,1	3%	80,2	1	1
Ejemplo comparativo 3	91,3	88,1	4%	77,6	1	2
Ejemplo comparativo 4	90,9	30,7	66%	80,8	3	4

15 Los ejemplos conformes a la invención presentaron una óptima resistencia al agua de condensación. Todos los ejemplos comparativos mostraron una adherencia claramente peor (corte de trama cruzada), lo que se explica, entre otras razones, por el uso de sistemas de silanos monómeros. Dado que las velocidades de hidrólisis y condensación de los diferentes silanos monómeros pueden variar mucho entre sí (hasta 850 veces mayor), como está descrito en
 20 «Hydrolysis and Condensation of organosilanes [Hidrólisis y condensación de organosilanos] - EU 10-002/MS/fk/Sept. 97», es muy probable que, al usar dos diferentes silanos, como se hace en los ejemplos comparativos, el aminosilano se hidroliza y/o se condensa considerablemente más rápido, por lo que es el primero en adherirse a la superficie de los pigmentos. Así también es distinto el grado de reticulación del aminosilano ya reaccionado, de modo que la modificación superficial puede resultar muy poco homogénea. Bastante más tarde se produce la condensación y, con ello, la precipitación del alquilsilano, que puede cubrir de esta manera una parte de
 25 los grupos de reticulación del aminosilano ya colocados, los cuales ya no están disponibles para su unión al sistema de pintura. También se supone que una ocupación con alquilsilano no produce una unión óptima a la superficie de los pigmentos recubiertos, lo cual se debe tanto a la ocupación previa con aminosilano ya reaccionado como al efecto estérico por parte del grupo alquilo, lo que podría explicar el mayor hinchamiento de la capa de pintura y, en consecuencia, la adherencia intermedia menos favorable.

Especialmente el pigmento del ejemplo comparativo 4 no posee ninguna capa de compatibilización químico-orgánica, lo cual explica tanto la insuficiente adherencia como el hinchamiento de la capa de aglutinante circundante (brillo tras la prueba de agua de condensación).

35 B. Prueba WOM

Las muestras de pigmento fueron incorporadas a un sistema de pintura a base de agua, realizándose las aplicaciones de prueba mediante pulverización. Sobre la pintura base fue aplicada una pintura transparente, habitual
 40 en el mercado, que después fue secada al horno. La prueba de exposición acelerada a la intemperie fue realizada según SAE 2527 en una cámara de ensayo con luz de arco de xenón, Q-Sun Xe 3 HS (de la empresa Q-Lab). La determinación de los valores ΔE^* , así como la evaluación según la escala de grises, fueron realizadas en relación con las correspondientes muestras no expuestas a prueba.

	Pérdida de brillo 20° tras 3.000 horas
Ejemplo 1	26%

	Pérdida de brillo 20° tras 3.000 horas
Ejemplo comparativo 1	34%

El ejemplo comparativo muestra una pérdida de brillo claramente mayor.

5 C. Resistencia a la radiación UV de las películas aplicadas mediante raqueta

Esta prueba fue realizada según la prueba rápida UV, descrita en la EP 0 870 730, para determinar la actividad fotoquímica de los pigmentos TiO₂.

10 Para ello, 1,0 g del pigmento nacarado fue dispersado en 9,0 g de una pintura rica en dobles enlaces y con contenido de melamina. Mediante un aplicador en espiral, se aplicaron películas de pintura sobre cartulina y se dejaron secar a temperatura ambiente. Estas películas de pintura fueron divididas, guardándose a oscuras una mitad de cada película como muestra comparativa no expuesta. A continuación, las muestras fueron expuestas durante 150 minutos a la radiación de luz con contenido UV (lámpara UVA-340, intensidad de radiación 1,0 W/m²/nm) en un aparato QUV de la empresa Q-Panel. Inmediatamente después del final de la prueba, se determinaron mediante el espectrofotómetro CM-508i de la empresa Minolta los valores de color de las muestras expuestas a prueba con relación a las correspondientes muestras guardadas. Los valores ΔE^* obtenidos, calculados según la fórmula $L^*a^*b^*$ de Hunter, se encuentran reflejados en la tabla 2.

20 En la prueba se observa sustancialmente una decoloración azul-grisácea de la capa TiO₂ del pigmento nacarado en las películas aplicadas mediante raqueta, lo que se debe a los centros Ti(III) que se han formado bajo la influencia de la luz UV. La condición para ello es que el hueco de electrón haya salido fuera del TiO₂ —por ejemplo, por reacción con dobles enlaces olefínicos del aglutinante— y no haya podido recombinarse inmediatamente con el electrón restante. Dado que una capa de pintura con contenido de melamina ralentiza significativamente la difusión de (vapor de) agua y oxígeno hacia la superficie de los pigmentos, la reoxidación de los centros Ti (III) se produce con un retraso considerable, de manera que se puede medir la coloración grisácea y se puede utilizar el valor ΔE como medida de la estabilidad UV de los pigmentos. Por lo tanto, cuanto más alto es el valor numérico ΔE^* de la muestra expuesta a prueba en comparación con la muestra guardada no expuesta a prueba, menor es la estabilidad UV del pigmento examinado.

30

Tabla 2: Resultados de la prueba UV de racleado

Muestra	Medio de precipitación	Capa 1 (contenido de Ce teórico)	Capa 2 (contenido de SiO ₂ teórico)	ΔE^*
Ejemplo 1	Acuoso	0,3 % Ce	----	1,01
Ejemplo 2	Acuoso	0,3 % Ce	----	0,97
Ejemplo comparativo 1	Alcohólico	0,3 % Ce	1,9 % SiO ₂	2,55
Ejemplo comparativo 2	Alcohólico	0,3 % Ce	2,8 % SiO ₂	1,70
Ejemplo comparativo 3	Alcohólico	0,4 % Ce	2,8 % SiO ₂	2,01
Ejemplo comparativo 4	Alcohólico	0,3 % Ce	----	2,54

35 Todos los ejemplos comparativos presentaron una alteración de color (ΔE^*) considerablemente mayor tras la correspondiente exposición. También esta influencia puede explicarse con la compatibilización insuficiente de los pigmentos con el respectivo sistema de pintura. Una capa adicional de SiO₂ no aportó ninguna mejora de la estabilidad UV. También en este caso, el uso de sistemas de silanos oligómeros resulta ventajoso.

40 D. Constancia del color y propiedades ópticas en comparación con el material de origen

A partir de las películas de los correspondientes pigmentos en una pintura nitrocelulósica convencional (Dr. Renger Erco Bronzemischlack [pintura bronce mixta] 2615e de la empresa Morton, con grado de pigmentación de un 6% en peso referido al peso total de la pintura húmeda), aplicadas mediante raqueta sobre cartulinas de ensayo en blanco y negro (Byko-Chart 2853, empresa Byk Gardner), se evaluaron visualmente los posibles cambios de color. Quedó comprobado que no se apreciaba visualmente ninguna diferencia entre los pigmentos nacarados conformes a la invención y el material de origen. En cambio, las películas de los pigmentos de los ejemplos comparativos, aplicadas mediante raqueta, presentaron una apariencia visual más granulada con respecto al material de origen empleado para los ejemplos comparativos.

45

REIVINDICACIONES

1. Pigmento nacarado resistente a la intemperie, recubierto de uno o varios óxidos metálicos con un alto índice de refracción y compuesto por un sustrato en forma de plaquitas seleccionadas del grupo que consiste en plaquitas sintéticas de mica, plaquitas de vidrio, plaquitas de SiO₂, plaquitas de Al₂O₃, plaquitas sintéticas de boehmita, plaquitas de BiOCl y las mezclas de las mismas, y por una capa de acabado que se compone de las siguientes capas:
- 5 a) una capa con contenido de cerio, compuesta por óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/o hidrato de óxido de cerio, estando dicha capa con contenido de cerio aplicada directamente sobre la capa de óxidos metálicos con un alto índice de refracción,
- 10 b) una capa químico-orgánica de compatibilización que contiene o se compone de los productos de reacción de silanos oligómeros, presentando estos silanos oligómeros uno o varios grupos amino y estando la capa químico-orgánica de compatibilización aplicada directamente sobre la capa con contenido de cerio a).
- 15 2. Pigmento nacarado resistente a la intemperie según la reivindicación 1,
- caracterizado por el hecho de que el sustrato en forma de plaquitas es seleccionado del grupo que consiste en
- 20 plaquitas sintéticas de mica, plaquitas de vidrio, plaquitas de Al₂O₃ y las mezclas de las mismas.
3. Pigmento nacarado resistente a la intemperie según una de las reivindicaciones anteriores,
- caracterizado por el hecho de que la capa a) está presente en cantidades que oscilan en un rango comprendido
- 25 entre un 0,05 y un 0,9 por ciento en peso referido al peso total del pigmento nacarado y calculadas como cerio elemental.
4. Pigmento nacarado resistente a la intemperie según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el
- 30 hecho de que los silanos oligómeros presentan uno o varios grupos alquilo de 1 a 18 átomos de C.
5. Pigmento nacarado resistente a la intemperie según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la proporción que ocupa la capa de acabado con respecto a la totalidad del pigmento nacarado es de un 0,3 a un 2,5% en peso referido al peso total del pigmento nacarado.
- 35 6. Pigmento nacarado resistente a la intemperie según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el recubrimiento del pigmento nacarado con toda la capa de acabado se realiza en un medio acuoso.
7. Pigmento nacarado resistente a la intemperie según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el sustrato está recubierto por una sola (en cifras: 1) capa de óxidos metálicos con un alto índice de
- 40 refracción, compuesta por el grupo TiO₂, Fe₂O₃, TiFe₂O₅, Fe₂Ti₃O₉, FeTiO₃ y las mezclas de los mismos.
8. Pigmento nacarado resistente a la intemperie según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el pigmento nacarado resistente a la intemperie presenta los índices D₁₀, D₅₀, D₉₀ de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaños promediada en volumen con un intervalo ΔD de 0,7 -
- 45 1,4, calculándose el intervalo ΔD según la fórmula (I):
- $$\Delta D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$
9. Pigmento nacarado resistente a la intemperie según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el
- 50 pigmento nacarado presenta un intervalo ΔD de 0,75 - 1,3.
10. Método para fabricar el pigmento nacarado resistente a la intemperie según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que comprende los siguientes pasos:
- 55 a) Clasificación opcional del sustrato en forma de plaquitas, obteniendo sustratos que presentan los índices D₁₀, D₅₀ y D₉₀ en la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaños promediada en volumen con un intervalo ΔD de 0,7 - 1,4.
- 60 b) Suspensión de un sustrato en forma de plaquitas, obtenido opcionalmente según el paso a), en una solución acuosa, y recubrimiento del sustrato en forma de plaquitas con uno o varios óxidos metálicos con un alto índice de refracción, obteniéndose pigmentos nacarados.
- c) Recubrimiento de los pigmentos nacarados obtenidos según el paso b) en una solución acuosa con una sal de cerio o un compuesto hidrolizable metalorgánico de cerio, obteniéndose una capa seleccionada del grupo que
- 65 consiste en hidróxido de cerio, hidrato de óxido de cerio y mezclas de los mismos.

d) Recubrimiento de los pigmentos nacarados obtenidos según el paso c) en una solución acuosa con silanos oligómeros.

5 e) Separación de los pigmentos nacarados recubiertos, lavado opcional con agua desmineralizada y secado a una temperatura entre 80° y 160°C.

11. Uso de los pigmentos nacarados resistentes a la intemperie según una de las reivindicaciones de 1 a 9 para la pigmentación de pinturas, tintas de impresión, plásticos y productos cosméticos.