

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 453**

51 Int. Cl.:

C09D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/EP2013/077736**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096379**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13814140 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2872577**

54 Título: **Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado, procedimiento de fabricación y uso del mismo**

30 Prioridad:

21.12.2012 EP 12199239

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

15.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KROELL, ANDREAS;
SCHAEFER, FRANK;
PRÖLSS, DIETER;
DIETZ, FRIEDRICH y
HEROLD, MONIKA**

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 601 453 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

Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado, procedimiento de fabricación y uso del mismo

5 La presente invención se refiere a un preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado, donde el preparado de pigmentos contiene pigmentos de efecto metalizado cuyo tamaño medio d_{50} se encuentra en un ámbito entre 1,7 y 2,8 μm y cuyo espesor medio h_{50} se encuentra en un ámbito entre 15 y 50 nm, y con al menos un ácido policarboxílico. La invención se refiere también a la puesta a disposición de un procedimiento para la
10 fabricación del preparado de pigmentos objeto de la invención. Finalmente, la invención se refiere a la aplicación del preparado de pigmentos según esta invención en una tinta de flexografía.

De la WO 2009/010288 A2 se conoce el uso de pigmentos con efecto de aluminio obtenidos mediante trituration en una tinta para impresión por chorro de tinta. El valor d_{50} se encuentra en un ámbito entre 1 y 15 μm . Según una
15 formación adicional preferida, el diámetro medio, es decir el valor d_{50} de las partículas, se encuentra en el ámbito entre los 2 y los 5 μm . El espesor medio de los pigmentos con efecto de aluminio está entre los 15 y los 150 nm, preferentemente entre los 20 y los 80 nm.

Se ha demostrado que la distribución media del tamaño de los pigmentos con efecto de aluminio conocida de WO 2009/010288 A2 es especialmente adecuada para su uso en impresoras de inyección de tinta.

20 De la WO 2008/077612 A2 se conocen pigmentos de aluminio en forma de plaquetas con una estrecha distribución de grosores y al menos en parte cubiertas de lubricante. El espesor medio de los pigmentos de aluminio en forma de plaquetas está entre los 15 y los 25 nm. Como lubricante se utiliza preferentemente ácido esteárico, ácido oleico o mezclas de éstos.

25 En flexografía, la tinta se aplica desde una bandeja sobre un cilindro tramado mediante un sistema de impresión con cilindro inmersor. La tinta sobrante se elimina del cilindro tramado mediante una rasqueta. El cilindro tramado transfiere la tinta sobre un cilindro de molde de impresión que la aplica a continuación sobre el material a imprimir guiado por un cilindro de contrapresión. La tinta depositada en la bandeja se transfiere a dos cilindros adicionales antes de aplicarse sobre el material a imprimir. Al utilizar tintas que contienen pigmentos de efecto metalizado, en la
30 aplicación de la tinta desde el cilindro inmersor al cilindro tramado pasando por el cilindro de molde de impresión se produce un empobrecimiento de pigmentos de efecto metalizado en la tinta con cada aplicación de la tinta. El resultado es una impresión insuficiente de pigmentos de efecto metalizado sobre el sustrato a imprimir (mal comportamiento de transferencia).

35 Los pigmentos metalizados descritos en la WO 2008/077612 A2 muestran un mal comportamiento de transferencia. En aplicaciones distintas a la flexografía, los pigmentos con efecto de aluminio obtenidos por trituration según la WO 2008/077612 A2 muestran, por el contrario, cualidades ópticas muy similares a los pigmentos obtenidos mediante precipitación física al vapor (PVD: Physical Vapor Deposition). El tamaño medio d_{50} de los pigmentos conocidos por la WO 2008/077612 A2 se encuentra muy preferentemente entre 15 y 25 μm . Estos pigmentos son en general
40 adecuados para su uso en revestimientos, lacas, tintas de impresión, pinturas al polvo, etc.

De la EP 2 128 204 A1 se conoce un pigmentos de efecto metalizado con aditivo, donde el aditivo se aplica al menos en parte sobre el pigmento de efecto metalizado y que incluye como unidades estructurales al menos un ácido carboxílico con al menos cuatro átomos de carbono, así como al menos un poliglicol éter, donde el ácido
45 carboxílico y el poliglicol éter están en enlace covalente.

El aditivo es adecuado especialmente como lubricante en la fabricación de pigmentos de efecto metalizado mediante trituration de partículas metálicas.

50 Los pigmentos de efecto metalizado conocidos de la EP 2 128 204 A1 tienen un tamaño medio d_{50} de entre 1 y 200 μm , más preferentemente de entre 5 y 100 μm . El espesor medio h_{50} está entre los 15 nm y los 5 μm , muy preferentemente entre los 70 y los 150 nm. Los pigmentos de efecto metalizado son especialmente adecuados para su uso en tintas de impresión.

55 La WO 96/14347 A1 se refiere a un aditivo dispersante para pigmentos en forma de copolímero. El copolímero incluye unidades alternantes de un monómero de vinilo y un diéster de un ácido dicarboxílico, donde al menos un grupo de ésteres incluye un grupo poliéter y donde el copolímero tiene un valor de acidez menor a 1.

60 La WO 2009/156275 A1 se refiere a una mezcla de pigmentos con dos componentes distintos, donde un componente es grafito en forma de plaquetas con un tamaño medio de partícula inferior a 50 μm y un espesor inferior a 100 nm y donde otro componente es un pigmento orgánico o inorgánico.

La US 2004/0214927 A1 se refiere a una composición de concentrado de colorante para materiales polímeros, con al menos un colorante, un polímero compatible, un aglutinante de cera y un medio para generar compuestos.

La WO 2004/024837 A1 se refiere a una pasta acuosa de pigmentos, libre de aglutinantes y resinas abrasivas, que contiene al menos un pigmento metalizado, al menos un espesante de efecto no asociativo, al menos una amina orgánica, al menos un agente tensioactivo aniónico y al menos 50 % de peso en agua.

5 Se ha demostrado que los preparados de pigmentos de efecto metalizado que son adecuados para la impresión por chorro de tinta, producen problemas en la flexografía. En particular, las resistencias a la deslaminación de las capas de impresión que pueden obtenerse aquí no son satisfactorias.

10 La presente invención tiene, por lo tanto, la función de poner a disposición un preparado de pigmentos de efecto metalizado, que utilizado en tintas para flexografía permita una excelente transferencia de los pigmentos de efecto metalizado desde el cilindro inmersor a través del cilindro tramado hasta el cilindro de molde de impresión y finalmente sobre el sustrato a imprimir. Además, la flexografía debe mostrar una buena resistencia a la deslaminación y transmitir al observador preferentemente un muy alto brillo metalizado con el aspecto de una lámina metálica líquida. El uso del preparado de pigmentos de efecto metalizado según la presente invención en una tinta de flexografía debe lograr una muy buena capacidad de cobertura.

15 La función pretendida con la presente invención se soluciona con la puesta a disposición de un preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado, donde el preparado de pigmentos contiene pigmentos de efecto metalizado cuyo tamaño medio d_{50} se encuentra en un ámbito entre 1,7 y 2,8 μm y cuyo espesor medio h_{50} se encuentra en un ámbito entre 15 y 50 nm, y con al menos un ácido policarboxílico, donde este al menos único ácido policarboxílico contiene al menos 4 átomos de carbono.

Otras formaciones adicionales preferidas se indican en las subreivindicaciones 2 a 11.

25 Según la invención, bajo el término de «pigmento de efecto metalizado» o «pigmentos de efecto metalizado» se entiende que los pigmentos metalizados son laminares (planos). Los pigmentos de efecto metalizado, por su estructura laminar, actúan como minúsculos espejos que reflejan la luz incidente de forma concentrada.

30 Bajo estructura laminar se entiende que la relación de tamaño medio d_{50} , es decir el diámetro medio de los pigmentos de efecto metalizado, respecto al espesor medio h_{50} de los pigmentos de efecto metalizado es de al menos 34. Preferentemente, la relación del espesor medio d_{50} respecto a h_{50} , que también se define como factor de forma, se encuentra en el ámbito entre 34 y 200, más preferentemente entre 40 y 150, y más preferentemente aún entre 50 y 110.

35 El preparado de pigmentos según la presente invención contiene exclusivamente pigmentos de efecto metalizado cuyo tamaño medio d_{50} se encuentra en un ámbito entre 1,7 y 2,8 μm y cuyo espesor medio h_{50} se encuentra en un ámbito entre 15 y 50 nm. Junto al al menos único ácido policarboxílico puede haber naturalmente otros componentes adicionales, como por ejemplo aditivos.

40 Incluso aunque los pigmentos de efecto metalizado sean preferentemente obtenidos mediante triturado en húmedo, los datos de tamaño como d_{10} , d_{50} y d_{90} , datos de espesor como por ejemplo h_{50} y datos de cantidades, se entienden conforme los tamaños, espesores y cantidades de todos los pigmentos de efecto metalizado, independientemente de las variantes preferidas, se encuentran también dentro de los ámbitos inicialmente indicados, por ejemplo respecto a tamaño, espesor y/o cantidad, etc.

45 Los inventores han descubierto sorprendentemente, que un preparado de pigmentos, cuyo tamaño medio, por lo tanto el diámetro medio de los pigmentos de efecto metalizado, está en un ámbito muy estrecho de entre 1,7 y 2,8 μm y donde el espesor medio h_{50} de estos pigmentos está en un ámbito muy estrecho de entre 15 y 50 nm, es muy adecuado para su uso en flexografía, cuando el preparado de pigmentos contiene adicionalmente al menos un ácido policarboxílico.

50 Una tinta de flexografía que contiene el preparado de pigmentos de esta invención permite sorprendentemente una aplicación o transferencia bastante completa, preferentemente completa, de pigmentos de efecto metalizado aplicados desde un cilindro inmersor sumergido en una bandeja de tinta, a través de un cilindro tramado, hasta el cilindro de molde de impresión y finalmente sobre el material a imprimir o sustrato. El material a imprimir o el sustrato se guía aquí preferentemente mediante un cilindro de contrapresión, que actúa conjuntamente con el cilindro de molde de impresión durante el proceso de impresión. Una característica destacada del proceso de flexografía es, en consecuencia, que la tinta de flexografía se transfiere a través de varios cilindros o rodillos antes de que dicha tinta de flexografía se aplique en su destino. Para obtener una flexografía de alta calidad es necesario que todos los componentes de una tinta de flexografía se transfieran de un cilindro o rodillo al siguiente cilindro o rodillo, de tal forma que no se produzca empobrecimiento de un componente de la tinta de flexografía durante el proceso de impresión.

65 Para los inventores resultó sorprendente constatar por un lado que se produce una aplicación o transferencia de la tinta de flexografía bastante completa, preferentemente completa, incluyendo los pigmentos de efecto metalizado de

5 un cilindro al otro. Por otro lado también sorprendió a los inventores que, a pesar de que los pigmentos de efecto metalizado tienen un tamaño medio bastante pequeño d_{50} de solo 1,7 a 2,8 μm , se consigue aplicar sobre el material a imprimir o sustrato una impresión muy reflectante y donde prácticamente no aparecen, preferentemente no aparecen, efectos de luz difusa. Preferentemente, el preparado de pigmentos impreso muestra un alto brillo metalizado con el aspecto de una película de metal líquido.

10 A diferencia de los pigmentos de efecto metalizado utilizados convencionalmente en flexografía con tamaños medios d_{50} superiores a 6 μm , normalmente mayores de 10 μm , la superficie reflectante existente para la reflexión de la luz incidente es bastante menor que la de los pigmentos de efecto metalizado contenidos en el preparado de pigmentos de esta invención. A diferencia de los pigmentos de efecto metalizado convencionales, en el preparado de pigmentos de esta invención también es mayor la proporción de cantos de pigmentos en relación a la superficie de pigmento, adecuada para reflejar la luz incidente. Con una proporción mayor de cantos, el experto espera una mayor dispersión de la luz incidente y, por lo tanto, una menor cualidad de reflexión.

15 Sorprendentemente se ha descubierto que el preparado de pigmentos según esta invención, tras la impresión mediante flexografía, ofrece un excelente brillo de espejo y una dispersión despreciable de la luz incidente.

20 Aunque no se ha establecido la causa de este sorprendente efecto, se supone que debido a la prácticamente casi total, preferiblemente total, aplicación de los pigmentos de efecto metalizado durante el proceso de impresión desde la tinta de flexografía hasta el material a imprimir o sustrato, los pigmentos de efecto metalizado se orientan tras la impresión con su superficie reflectante principalmente en paralelo a la base del material a imprimir o sustrato, donde los pigmentos de efecto metalizado se disponen juntos y/o superpuestos de forma que los cantos libres quedan cubiertos u ocultos y, en consecuencia, en su gran mayoría, preferiblemente en su totalidad, ya no actúan como centros dispersores de la luz incidente.

25 Este supuesto efecto se ve favorecido probablemente por la distribución extremadamente escasa del tamaño de los pigmentos de efecto metalizado con un tamaño medio d_{50} de 1,7 a 2,8 μm . Debido a la distribución extremadamente escasa del tamaño, los pigmentos de efecto metalizado según la presente invención muestran en el procedimiento de flexografía un comportamiento muy similar de aplicación o transferencia de un cilindro al otro. También se supone que debido al reducido espesor medio h_{50} , los pigmentos de efecto metalizado que se utilizan según esta invención se pueden disponer o acomodar, tras su aplicación sobre el material a imprimir o sustrato, juntos y/o superpuestos, por lo que se pueden evitar o suprimir los efectos de dispersión de luz en cantos de pigmentos.

35 Sin querer estar obligados por estas suposiciones anteriores, los inventores han detectado sorprendentemente que fuera de los ámbitos de tamaño y dispersión de los pigmentos de efecto metalizado a utilizar descubiertos por los inventores, el comportamiento de aplicación o transferencia en la flexografía empeora. Por lo demás, se ve también influenciado el brillo de reflexión tras la impresión, cuando los pigmentos de efecto metalizado están fuera de los ámbitos indicados respecto a tamaño medio d_{50} y espesor medio h_{50} .

40 En los pigmentos de efecto metalizado se puede tratar también de pigmentos PVD, es decir de pigmentos obtenidos mediante precipitación física al vapor (PVD: Physical Vapour Deposition), así como de pigmentos de efecto metalizado obtenidos por trituración de arena metálica.

45 Los pigmentos de efecto metalizado de PVD se producen mediante la aplicación de vapor metálico sobre un sustrato de movimiento normalmente lineal. Tras la obtención de una película metálica con un espesor definido, la lámina metálica se desprende del sustrato sobre el que normalmente existe una capa de separación. Tras desprender la lámina metálica, por ejemplo al pasar el sustrato vaporizado con la lámina metálica por un baño con solvente, la lámina metálica desprendida puede triturarse en pigmentos metalizados con un tamaño medio deseado. Esto tiene lugar por norma general por la actuación de un dispositivo de trituración por cizalla, como, por ejemplo, un dispositivo Turrax. A continuación pueden realizarse una concentración y posteriormente el ajuste a un determinado contenido de solvente. Los pigmentos metalizados PVD se comercializan como dispersión con un contenido en metal típico de 5 a 20 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 15% de peso. Los pigmentos metalizados muestran normalmente valores d_{50} de aprox. 12 a 40 μm y espesores de 15 a 50 nm. El procedimiento básico para su producción es conocido desde hace mucho y se describe, por ejemplo, en la US 4,116,710 A o US 4,321,087 A.

55 Según un desarrollo preferido de la invención, los pigmentos de efecto metalizado según la presente invención se producen directamente por trituración en húmedo a partir de arena metálica. La arena metálica muestra, en el caso de aluminio, preferentemente una geometría bastante esférica, preferentemente totalmente esférica.

60 Los pigmentos de efecto metalizado según la presente invención pueden ser, por su aspecto morfológico, como puede verse por fotografías REM, lo que viene a llamarse «cornflakes» por su superficie muy áspera. No obstante, los pigmentos metalizados muestran un espesor muy reducido. Bajo cornflakes se entiende pigmentos de efecto metalizado obtenidos por trituración y que muestran bordes deshilachados y una superficie relativamente áspera.

65 Se ha demostrado de forma sorprendente que los pigmentos de efecto metalizado utilizados según la invención, tras

la impresión en flexografía, no muestran ninguna diferencia detectable para un observador entre pigmentos de efecto metalizado que muestran una distinta aspereza superficial del pigmento de efecto metalizado condicionada por el procedimiento aplicado para la producción de estos pigmentos de efecto metalizado.

5 Así, la impresión óptica es independiente de los distintos tipos de pigmentos de efecto metalizado respecto a brillo o respecto al cambio de claro-oscuro observable según el ángulo de observación al utilizar el preparado de pigmentos según esta invención en una tinta de flexografía. La impresión óptica respecto al brillo es también excelente en los pigmentos de efecto metalizado denominados como «cornflakes» tras la impresión en flexografía.

10 Es también sorprendente que la rugosidad superficial de pigmentos de efecto metalizado, cuyo tamaño medio d_{50} está entre 1,7 y 2,8 μm y cuyo espesor medio h_{50} está entre 15 y 50 nm, no tenga apenas relevancia para un observador desde el punto de vista de percepción de un sustrato impreso con flexografía. La presente invención permite, por lo tanto, que no sea forzosamente necesario el uso de pigmentos de efecto metalizado PVD con una superficie totalmente plana y con un máximo brillo de reflexión en el uso preferido según esta invención de impresión por flexografía. De esta forma, con la flexografía se pueden utilizar también pigmentos de efecto metalizado más económicos, obtenidos mediante trituración y refinado, siempre que estos se hallen dentro del ámbito de tamaño y espesor antes indicado, sin que para el observador resulte esto perceptible en un sustrato impreso mediante flexografía.

20 Para los inventores fue también sorprendente que, a pesar de que los pigmentos de efecto metalizado utilizados según esta invención muestran un tamaño medio extremadamente pequeño d_{50} así como un espesor medio extremadamente pequeño, no hay problemas de aglomeración. Los inventores consideran que es debido a que hay al menos un ácido policarboxílico como aditivo en el preparado de pigmentos. Se supone que el ácido policarboxílico aporta con los grupos carboxílicos cargas negativas sobre los pigmentos de efecto metalizado que pueden
25 contrarrestar una aglomeración de los pigmentos de efecto metalizado.

Según una versión preferida más, los pigmentos de efecto metalizado muestran un espesor medio h_{50} en un ámbito de 20 a 40 nm, más preferiblemente de 25 a 38 nm.

30 El espesor medio de los pigmentos de efecto metalizado según la presente invención se determina mediante conteo de al menos 70, preferiblemente aprox. 100 partículas de pigmento con REM. Un método adecuado para ello del preparado de muestras y de valoración se describe en detalle en los apartados [0124] a [0128] de la EP 1 613 702 B1, que se incluye aquí por referencia. Con la distribución de frecuencia de sumas de los espesores de pigmento medidos se puede calcular el valor h_{50} por ejemplo mediante la función «Cuartil» en Excel.

35 También es preferible que los pigmentos de efecto metalizado según la presente invención muestren un tamaño medio d_{50} de entre 1,9 y 2,8 μm , más preferiblemente de 2,1 a 2,8 μm .

40 Como muy adecuado se ha establecido un ámbito de tamaño del tamaño medio d_{50} de 2,3 a 2,7 μm , más preferiblemente aún de 2,4 a 2,6 μm .

45 Como tamaño medio d_{50} de los pigmentos de efecto metalizado según la presente invención se ha demostrado también especialmente preferente que sea de 2,1 a 2,6 μm . Con pigmentos de efecto metalizado, en particular pigmentos con efecto de aluminio, dentro de este ámbito de tamaño se ha logrado una inesperadamente alta resistencia a la deslaminación de la tinta impresa con cualidades simultáneas también muy buenas como brillo, capacidad de cobertura y baja granulación en la flexografía. Estas características producen el efecto óptico deseado de una lámina de metal líquido («liquid metal effect»).

50 Bajo tamaño «medio» del diámetro se entiende el valor d_{50} de la distribución de frecuencia de sumas de la función de distribución de tamaños promediada en volumen.

Una función de distribución de tamaños se puede caracterizar mediante determinadas cifras de medición; d_{10} (dimensión para proporción más fina), d_{50} (valor medio) y d_{90} (dimensión para proporción más gruesa).

55 El valor d_{10} , d_{50} y d_{90} de la distribución de frecuencia de sumas de la función de distribución de tamaños promediada en volumen, como se obtiene mediante métodos de difracción de láser, indica que el 10 %, el 50 % y el 90 % respectivamente de los pigmentos muestran un diámetro que es igual o menor al valor respectivo indicado. En el caso de pigmentos de efecto metalizado en forma de plaquetas se mide la distribución de tamaños mediante granulometría láser según las indicaciones del fabricante, preferentemente con el Malvern Mastersizer 2000 Application Firmware versión: 1.06 de la empresa Malvern Instruments Ltd.

60 Según esta invención también es preferible que el pigmento de efecto metalizado sea de, contenga o esté formado por, un metal del grupo formado por aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, aleaciones de cobre y latón y hierro.

65 Preferentemente, el pigmento de efecto metalizado contiene o está compuesto por metal del grupo formado por

aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, aleaciones de cobre y latón.

Como los más adecuados han demostrado ser el aluminio y las aleaciones de aluminio.

5 Según otra variante se prefieren también bastante el cobre y las aleaciones de cobre, como el latón. Según un desarrollo preferido, el latón, que es una aleación de cobre y cinc, preferiblemente en forma de bronce áureo, por ejemplo como oro rico (aprox. 30 % en peso de cinc, aprox. 70 % de peso en cobre), oro rico pálido (aprox. 20 % en peso de cinc, aprox. 80 % de peso en cobre), u oro pálido (aprox. 10 % en peso de cinc, aprox. 90 % de peso en cobre).

10 Según otra variante de la invención, el preparado de pigmentos contiene al menos un solvente. Este solvente es preferentemente un solvente orgánico.

15 Como solventes orgánicos muy adecuados resultan los alcoholes y alcoholes sustituidos, como el isopropanol, el etanol o el metoxipropanol, o acetatos como acetato etílico o acetato isopropílico, o mezclas de estos solventes.

20 Según esta invención es preferible que en prácticamente todas las superficies de los pigmentos de efecto metalizado esté presente el al menos único ácido policarboxílico. Preferentemente estará presente el al menos único ácido policarboxílico en todas las superficies de los pigmentos de efecto metalizado. El al menos único ácido policarboxílico estará directamente aplicado en las superficies de los pigmentos de efecto metalizado. El al menos único ácido policarboxílico puede estar física y/o químicamente combinado con la superficie del pigmento de efecto metalizado.

25 El al menos único ácido policarboxílico que se utiliza según esta invención se aplica preferentemente durante el proceso de molienda o deformación de arena metálica o en la trituración de pigmentos de efecto metalizado mayores sobre la superficie del pigmento.

30 Las superficies de los pigmentos de efecto metalizado estarán así preferentemente cubiertas por el al menos único ácido policarboxílico. El al menos único ácido policarboxílico proporciona por un lado protección contra posibles influencias corrosivas, por ejemplo tras la impresión del preparado de pigmentos en una tinta de flexografía sobre un sustrato.

35 Por el otro, el al menos único ácido policarboxílico actúa principalmente sobre todas las superficies de los pigmentos de efecto metalizado como agente auxiliar dispersante. Como se ha expuesto antes, se supone que las cargas negativas del grupo carboxílico o grupos de ácidos carboxílicos contrarrestan una aglomeración de pigmentos de efecto metalizado. Además se supone que también los efectos estéricos del ácido policarboxílico contrarrestan una aglomeración de los pigmentos de efecto metalizado en el preparado de pigmentos de esta invención.

40 Según otra variante de la invención, el al menos único ácido policarboxílico muestra al menos cuatro átomos de carbono y estará combinado preferentemente con al menos un poliglicol éter.

45 Se ha demostrado sorprendentemente que el al menos único ácido policarboxílico con al menos 4 átomos de carbono y combinado preferentemente con al menos un poliglicol éter se adecua excelentemente como lubricante, necesario en la fabricación de los pigmentos de efecto metalizado por deformación mecánica de arena metálica para impedir que el pigmento deformado sufra ensamblamiento en frío de las rugosidades. Sorprendentemente, los pigmentos de efecto metalizado obtenidos preferentemente mediante deformación mecánica e convierten en plaquetas metálicas de espesor especialmente pequeño y con un alto brillo.

50 Por lo demás, el al menos único ácido policarboxílico utilizado según esta invención es también muy adecuado como aditivo dispersante para pigmentos de efecto metalizado. En la medida en que el preparado de pigmentos según esta invención esté presente por ejemplo en forma de una pasta de pigmento metalizado y/o un pastel de filtrado de pigmento metalizado, éstos pueden volver a ser dispersados sin problemas. El preparado de pigmentos según esta invención, por ejemplo en forma de pasta, muestra una estabilidad de almacenaje bastante mayor.

55 Aunque hasta la fecha no se ha aclarado por qué el aditivo preferido según esta invención, compuesto por ácido policarboxílico y poliglicol éter en combinación covalente, muestra un excelente efecto lubricante en la deformación mecánica de arena metálica para obtención de pigmentos de efecto metalizado, así como también una inclusión o incorporación mejorada de los pigmentos de efecto metalizado así obtenidos en una tinta de flexografía, se supone, sin que los inventores deseen estar vinculados a esta suposición, que el muy buen efecto de lubricación se consigue con el ácido policarboxílico con al menos 4 átomos de carbono junto con el poliglicol éter.

60 También se supone que el efecto lubricante se ve reforzado por un efecto sinérgico entre ácido policarboxílico y poliglicol éter. Con la combinación covalente de ácido policarboxílico y poliglicol éter podría generarse una ventajosa proximidad espacial, que sería importante para el efecto lubricante de este aditivo.

65 La buena inclusión o incorporación en un medio de aplicación, así como la alta estabilidad de almacenaje, podría

deberse también a la presencia simultánea y estrecha vinculación especial de ácido policarboxílico y poliglicol éter. Los ácidos policarboxílicos son, por su carácter, más bien moléculas hidrófobas que muestran una gran afinidad con solventes orgánicos más homopolares. Esto es especialmente aplicable a ácidos policarboxílicos de cadena más larga. Los poliglicol éteres son, respecto a los átomos de oxígeno contenidos en las cadenas de hidrocarburos, de naturaleza más bien polar y, además, moléculas hidrófilas. Poseen una muy buena solubilidad en un gran número de solventes polares y homopolares. En particular presentan buena hidrosolubilidad y se pueden encontrar por ello con frecuencia en agentes tensioactivos para aplicaciones acuosas. Con la combinación de características hidrófobas e hidrófilas, los pigmentos de efecto metalizado según la presente invención pueden interactuar tanto con componentes hidrófobos como hidrófilos en medios de aplicación, por lo que los pigmentos de efecto metalizado según la presente invención están probablemente muy bien envueltos por una tinta de flexografía y pueden incluirse o incorporarse al medio de aplicación sin interferir ni actuar como cuerpo extraño.

La buena indusión o incorporación en el medio de aplicación podría conllevar también la detectada mayor resistencia mecánica en una capa de tinta impresa. Pues se ha detectado sorprendentemente que la tinta de flexografía fabricada utilizando el preparado de pigmentos según esta invención muestra, tras la impresión por flexografía y el endurecimiento de la tinta aplicada, una alta resistencia a la deslaminación. Tampoco se presenta desprendimiento de la capa de tinta a lo largo de los pigmentos de efecto metalizado. Las tintas convencionales con contenido en pigmentos de efecto metalizado pueden mostrar una indeseada deslaminación de los pigmentos de efecto metalizado en la tinta ya endurecida o seca, debido a que los pigmentos de efecto metalizado son cuerpos extraños planos que interfieren.

Los pigmentos de efecto metalizado utilizados según esta invención poseen preferentemente, gracias a espesores medios muy pequeños, una muy alta capacidad de cubrimiento. Como capacidad o cualidad de cubrimiento de un pigmento de efecto metalizado se entiende normalmente el recubrimiento de una superficie por unidad de peso de pigmentos de efecto metalizado. Cuanto más delgado sea el espesor medio de los pigmentos de efecto metalizado, mayor será la superficie cubrible con el pigmento, es decir la superficie cubierta por unidad de peso del pigmento de efecto metalizado y, en consecuencia, la capacidad de cobertura del pigmento de efecto metalizado.

El escaso espesor de los pigmentos de efecto metalizado es de gran ventaja en la flexografía, ya que es supuestamente también una razón del excelente comportamiento de transmisión o transferencia de un cilindro o rodillo al siguiente.

El preparado de pigmentos según esta invención destaca por un brillo extraordinario y una cobertura específica excelente. Se pueden generar, por ejemplo, flexografías en color plateado de alto brillo en el caso de pigmentos con efecto de aluminio con los tamaños y espesores indicados en la reivindicación 1. En el uso de pigmentos con efecto de latón o bronce dorado con los tamaños y espesores indicados en la reivindicación 1, pueden lograrse cubrimientos de color dorado de alto brillo en flexografía.

Según una versión preferida, los pigmentos de efecto metalizado utilizados en el preparado de pigmentos según esta invención tras la deformación mecánica en presencia del al menos único ácido policarboxílico, combinado preferentemente de forma covalente con al menos un poliglicol éter, no se recubren más. Los pigmentos de efecto metalizado pueden así, dado el caso con un cambio o eliminación del solvente, utilizarse directamente en el medio de aplicación para flexografía.

Los pigmentos de efecto metalizado contenidos en el preparado de pigmentos según la presente invención pueden ser adicionalmente recubiertos, modificando así la superficie de los pigmentos de efecto metalizado de forma, por ejemplo, orgánico-química.

Según una versión preferida de la invención, los pigmentos de efecto metalizado son pigmentos non-leafing. Bajo pigmentos de efecto metalizado non-leafing se entiende que los pigmentos de efecto metalizado no se disponen en o cerca de la superficie de una película aplicada de tinta de flexografía, es decir en la superficie de la película de tinta de flexografía más alejada del sustrato, sino que se disponen dentro de la película de tinta de flexografía misma. Los pigmentos de efecto metalizado son así envueltos por la película de tinta de flexografía, por ejemplo por un aglutinante, y rodeados o incorporados durante el secado o endurecimiento. De esta forma, los pigmentos de efecto metalizado non-leafing están protegidos por la tinta de flexografía ya antes de su actuación mecánica o química.

Naturalmente puede aplicarse sobre el recubrimiento aplicado por flexografía con el preparado de pigmentos según esta invención también una capa protectora, por ejemplo, una laca transparente.

También se puede conferir a los pigmentos de efecto metalizado en el preparado de pigmentos según esta invención un comportamiento de leafing, por ejemplo al añadir sobre la superficie de los pigmentos ácidos grasos aturados con al menos 12 átomos de C, preferiblemente ácido palmítico o ácido esteárico.

El al menos único ácido policarboxílico a utilizar preferiblemente según esta invención con al menos un poliglicol éter

en combinación covalente puede obtenerse mediante transformación de ácido policarboxílico y poliglicol éter. La transformación de ácido policarboxílico y poliglicol éter tiene lugar preferiblemente mediante esterificación o amidación.

5 La combinación covalente preferida del poliglicol éter con el ácido policarboxílico tiene lugar mediante esterificación. Se esterifican aquí funciones de ácido policarboxílico parcialmente con el poliglicol éter. Los ácidos policarboxílicos y poliglicol éteres se pueden transformar y combinar, por ejemplo, mediante reacción estérica convencional, por ejemplo con aumento de temperatura y extracción del agua. Las condiciones para estas reacciones de esterificación son conocidas para el experto y se describen, por ejemplo, en la EP 1 304 210 A1 o en la DE 24 36 902 que se incluyen a la presente por referencia.

10 Los grados de esterificación se encuentran aquí preferiblemente entre 10 % y 90 %, más preferiblemente entre 20 % y 80 % y especialmente preferente entre 25 % y 75 %. Según un desarrollo preferido de la invención, se realiza aquí una esterificación incompleta de los grupos de ácido carboxílico en el ácido policarboxílico, por lo que en tras la reacción de esterificación quedan presentes en parte algunos grupos de ácido carboxílico, preferentemente al menos un grupo de ácido carboxílico por cada molécula de ácido policarboxílico. Preferentemente estarán presentes entre el 50 % y máximo el 75 % de los grupos de ácido carboxílico como grupos de ácido carboxílico libres.

20 Según otra versión adicional, el ácido policarboxílico está saturado o insaturado. Aquí se prefieren, sin embargo, ácidos policarboxílicos saturados, ya que producen una estabilidad de almacenaje más larga.

25 El ácido policarboxílico muestra preferiblemente de 6 a 130 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 100 y especialmente preferible de 10 a 96 átomos de carbono, y muy especialmente preferible de 20 a 80 átomos de carbono. Esta cantidad de átomos de carbono se refiere a la estructura básica de hidrocarburos de los ácidos policarboxílicos incluyendo las funciones de carboxilato, pero no a las unidades de poliglicol éter.

30 Por debajo de los 4 átomos de carbono en los ácidos policarboxílicos ya no se reconocen los efectos ventajosos en conexión con el pigmento metalizado. Por encima de los 130 átomos de carbono, el ácido policarboxílico se vuelve insoluble en la mayoría de los solventes.

35 El ácido policarboxílico puede fabricarse a partir de ácidos monocarboxílicos. Con los ácidos monocarboxílicos adecuados en la presente invención para la fabricación del al menos único ácido policarboxílico con al menos 4 átomos de carbono, combinado preferentemente de forma covalente con poliglicol éter, han aparecido ácidos grasos saturados. Preferentemente se utilizan ácidos grasos con 6 a 30 átomos de carbono, más preferentemente con 10 a 24 átomos de carbono, y aún más preferiblemente con 14 a 22 átomos de carbono. Se pueden utilizar también mezclas de distintos ácidos monocarboxílicos; en este caso, los valores antes mencionados para la cantidad de átomos de carbono se consideran como valores promedio de la mezcla de varios ácidos monocarboxílicos.

40 Preferentemente, los ácidos monocarboxílicos para la fabricación del ácido policarboxílico se eligen del grupo compuesto por ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico y mezclas de estos ácidos grasos.

45 Como ácidos monocarboxílicos con al menos 4 átomos de carbono pueden, según esta invención, utilizarse también ácidos grasos insaturados. Preferentemente se utilizan ácidos grasos insaturados con 6 a 30 átomos de carbono, más preferentemente con 10 a 24 átomos de carbono, y aún más preferiblemente con 14 a 22 átomos de carbono.

50 Los ácidos monocarboxílicos insaturados para la producción del ácido policarboxílico pueden ser elegidos, por ejemplo, del grupo compuesto por ácido undecilénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido cetoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido araquidónico, ácido icosapentaenoico, ácido docosapentaenoico, ácido docosahexaenoico y mezclas de estos ácidos grasos.

55 Según una versión preferida más se utilizan como ácido policarboxílico ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos o sus mezclas. Como ácidos dicarboxílicos y/o tricarboxílicos, que pueden combinarse de forma covalente con poliglicol éter se pueden utilizar también ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados.

60 Se pueden utilizar, por ejemplo, como ácidos dicarboxílicos el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y/o ácido sebáico.

65 Según otra versión especialmente preferida de la invención se utilizan ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos o tetracarboxílicos con estructuras de carbono más largas. Estos ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos o tetracarboxílicos se obtienen preferentemente mediante di-, tri- o tetramerización de ácidos grasos insaturados,

como los ácidos monocarboxílicos antes mencionados. Los ácidos grasos utilizados para ello tienen preferiblemente 11 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 12 a 24 átomos de carbono y aún más preferiblemente de 14 a 22 átomos de carbono. Los ácidos grasos adecuados para di-, tri- o tetramerización son, por ejemplo, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido linolénico, el ácido eleosteárico o ácidos similares.

5 Aunque los ácidos grasos lineales son los preferidos para la producción del ácido policarboxílico, también pueden utilizarse ácidos grasos ramificados.

Especialmente preferidos son los ácidos policarboxílicos mayoritariamente en forma de ácido dicarboxílico.

10 Han demostrado ser muy adecuados los ácidos monocarboxílicos con una estructura básica de 18 átomos de carbono para la producción del ácido policarboxílico. Este ácido dicarboxílico contiene, por lo tanto, 26 átomos de carbono y el ácido tricarboxílico 54 átomos de carbono.

15 Se prefiere el uso de ácido dicarboxílico en la transformación con poliglicol y/o poliglicol éter. Preferentemente se produce aquí una esterificación parcial con conservación mayoritariamente de ésteres monoglicol de ácido dicarboxílico. El éster monoglicol de ácido dicarboxílico puede combinarse por ejemplo a través del grupo de carboxilato libre a la superficie de los pigmentos de efecto metalizado y/o contrarrestar una aglomeración de los pigmentos de efecto metalizado a través de la carga negativa del grupo de carboxilato. En la combinación en la superficie de los pigmentos se trata preferentemente de una combinación covalente.

20 Preferentemente el ácido policarboxílico será un ácido grado di-, tri- o tetramerizado. En los ácidos grasos, se pueden utilizar los ácidos grasos mencionados arriba, que son di-, tri- o tetramerizados. Preferentemente se utilizan mezclas de estos ácidos grasos distintos.

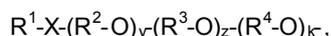
25 Según una versión preferida de la invención, el al menos único ácido policarboxílico muestra de dos a ocho grupos de ácidos carboxílicos. Más preferiblemente contiene el ácido policarboxílico 2 a 4 grupos de ácidos carboxílicos. Estos datos se refieren, en el caso de mezclas de distintos ácidos policarboxílicos, a valores promediados. Preferentemente, entre el 50 % y máximo el 75 % de los grupos de ácidos carboxílicos serán no esterificados, por lo tanto grupos de ácidos carboxílicos libres.

30 También es preferible que el ácido policarboxílico contenga de 10 a 96, preferentemente 12 a 76, más preferentemente de 24 a 60 y aún más preferentemente de 36 a 54 átomos de carbono. También aquí, la cantidad de átomos de carbono se refiere, en el caso de mezclas de distintos ácidos policarboxílicos, a la cifra promediada dentro de esta mezcla.

35 Preferentemente se utiliza un ácido graso dimerizado o trimerizado, que contiene preferentemente 30 a 60 átomos de carbono, más preferentemente 36 a 54 átomos de carbono. Como muy adecuado se ha mostrado un ácido dimérico con un promedio de 36 átomos de carbono. El ácido dimérico puede contener preferentemente en ciertas proporciones también ácido trimérico, ácido monomérico o ácido tetramérico.

40 Se pueden adquirir comercialmente ácidos policarboxílicos de este tipo bajo el nombre comercial Empol (de Cognis, Adhesives & Sealants) o Pripol (de Unichema) o Versadyne (de Henkel Hokusui Kabushiki Kaisha). Son ejemplo de ello: Empol 1018, Empol 1045, Pripol 1013, Pripol 1006, Pripol 1022, Pripol 1009, Pripol 1010, Pripol 1040, Pripol 1010, Versadyne 216.

45 Según un desarrollo preferido de la invención, el poliglicol éter incluye el grupo



50 donde las unidades de poliéter R^2-O , R^3-O y R^4-O pueden estar estadísticamente dispuestas de forma alternante o como copolímeros de bloque. El R^1 restante es un resto alifático lineal o ramificado, o resto orgánico aralifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono. Los restos R^2 , R^3 y R^4 pueden ser iguales o independientemente distintos, y representan cada uno un resto orgánico alifático lineal o ramificado o resto orgánico aralifático o aromático con 1 a 12 átomos de carbono. Los grados de polimerización individual y , z y k son cifras naturales y representan independientemente entre sí de 0 a 200, bajo la condición de que $y+z+k = 2$ a 600. El grupo X representa O, S, (C=O)O, NR, donde R es igual a H o un resto alifático con 1 a 20 átomos de carbono. X es aquí preferentemente un átomo de oxígeno o una función carboxílica y , especialmente preferente, un átomo de oxígeno.

60 El poliglicol éter utilizado para enlace covalente con el ácido carboxílico se obtiene preferentemente mediante transformación de un alcohol R^1-OH , un tiol R^1-SH , un ácido carboxílico R^1-COOH o una amina R^1-NHR como moléculas iniciales, cada una con un exceso de glicoles bajo condiciones de reacción conocidas por el experto.

65 Los poliglicol éteres utilizados según esta invención para el enlace covalente con el al menos único ácido policarboxílico están presentes como poliglicoles mayoritariamente monofuncionales, ya que éstos se dejan combinar claramente de forma covalente con los ácidos carboxílicos. Bajo «mayoritariamente funcionales» se

entiende aquí que contienen también una parte de 0 a máximo 10 % de poliglicol éteres bifuncionales. En este caso, contendrá el resto R¹ un grupo capaz de reaccionar con el ácido carboxílico, o en lugar del resto R¹ existe un átomo de hidrógeno. Este último caso se debe, por ejemplo, a una transformación incompleta de los alcoholes, tioles, etc. con los glicoles.

5 El R¹ restante es preferentemente un resto alifático lineal o ramificado, o resto orgánico aralifático o aromático con 2 a 16 átomos de carbono, y especialmente preferible un resto alifático con 1 a 12 átomos de carbono.

10 Los restos R², R³ y R⁴ muestran preferiblemente, independientemente entre sí, de 2 a 8 átomos C y especialmente preferible de 2 a 4 átomos C.
Los restos R², R³ y R⁴ serán con especial preferencia, independientemente entre sí, etilo, isopropilo, propilo o butilo. También con especial preferencia serán unidades alternantes o como copolímeros de bloque de etilo o isopropilo, los llamados poliéteres EO/PO.

15 La longitud de las unidades de éteres y+z+k se prefiere de 5 a 300, más preferiblemente 7 a 100 y muy preferiblemente 10 a 50.

20 Con unidades de éter demasiado largas puede reducirse la afinidad del al menos único ácido policarboxílico, enlazado de forma covalente con el al menos único poliglicol éter, con la superficie del pigmento de efecto metalizado. En este caso podría pasar que especialmente en una pasta u otro medio de aplicación ya listo de una tinta de flexografía, el al menos único ácido policarboxílico, enlazado de forma covalente con el al menos único poliglicol éter, se desprenda del pigmento de efecto metalizado o, según el caso, no se adhiera lo suficiente a la superficie del pigmento durante el proceso de molienda.

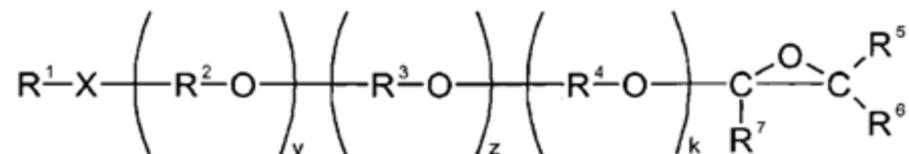
25 Ejemplos de poliglicol éteres enlazables de forma covalente con el al menos único ácido policarboxílico son metoxi-polietilenglicoles, butoxi-polietilenglicoles, metoxi-polipropilenglicoles o butoxi-polipropilenglicoles.

30 Antes de acoplarse con el al menos único ácido policarboxílico, el al menos único poliglicol éter, o el poliglicol, suele mostrar un átomo de hidrógeno o una función amina o un epoxi en el extremo abierto de la fórmula estructural antes mostrada.

Así se prefieren, antes de la transformación con el ácido carboxílico, las moléculas siguientes:

R¹-X-(R²-O)_y-(R³-O)_z-(R⁴-O)_k-H (formación de un éster)
R¹-X-(R²-O)_y-(R³-O)_z-(R⁴-O)_k-NR⁵R⁶ (formación de una amida)

35



(Formación de un alfa-hidroxi-éster)

50 En las formulaciones anteriores, R⁵, R⁶ y R⁷ son, independientemente entre sí, preferentemente H o un resto de carbono lineal con 1 a 6 átomos de carbono. Preferentemente, el resto de carbono es un alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono. Los restos de carbono R⁵, R⁶ y R⁷ pueden ser, independientemente entre sí, saturados o insaturados. Por ejemplo, R⁵, R⁶ y R⁷ pueden ser, independientemente entre sí, un resto de fenilo. Especialmente preferible es que R⁷ y R⁵ sean un H y R⁶ un H o metilo.

55 Tras la transformación del poliglicol éter con el ácido carboxílico se produce preferentemente un acoplamiento covalente mediante el átomo de oxígeno final.

Según otra variante más, el ácido carboxílico está parcial o totalmente esterificado y/o amidificado.

60 Se ha comprobado sorprendentemente que es especialmente ventajoso que se esterifique solo una parte de los grupos carboxílicos, por lo tanto que el al menos único ácido policarboxílico esté presente como éster parcial. Preferentemente estarán al menos el 10 % y como máximo el 90 % de los grupos carboxílicos esterificados. Más preferiblemente serán entre el 15 % y el 80 % y aún más preferiblemente entre el 20 y el 70 % los grupos carboxílicos que estarán esterificados. Los grupos de ácidos carboxílicos o grupos carboxílicos no esterificados estarán así presentes como grupos de ácidos carboxílicos libres, o grupos carboxílicos libres.

65

Especialmente preferible es que aproximadamente el 50 % de los grupos de ácidos carboxílicos por cada molécula de ácido policarboxílico estén esterificados. Así estarán presentes preferentemente entre el 50 % y máximo el 75 % de los grupos de ácido carboxílico por cada molécula de ácido policarboxílico como grupos carboxílicos libres.

5 Para el acoplamiento a la superficie de los pigmento de efecto metalizado se necesitan preferentemente solo algunos grupos carboxílicos en el aditivo de al menos un ácido policarboxílico, que estará enlazado de forma covalente preferentemente con al menos un poliglicol éter.

10 Se ha demostrado que la estabilidad de almacenaje, así como las cualidades mecánicas, en particular la resistencia a la deslaminación, de una tinta de flexografía seca o endurecida, mejoran cuando el al menos único ácido policarboxílico está presente como éster parcial.

15 En esta variante preferida hay también una parte del al menos único ácido policarboxílico presente con funciones carboxílicas libres. Se supone que los aditivos con estas funciones carboxílicas en la mezcla de la presente invención se adhieren especialmente bien a la superficie de los pigmentos metalizados.

20 El al menos único ácido policarboxílico muestra, tras su enlace covalente con el al menos único poliglicol éter, preferentemente índices de acidez de 5 a 140 KOH/g de aditivo, más preferiblemente de 6 a 100 KOH/g de aditivo y aún más preferiblemente de 8 a 50 KOH/g de aditivo. Estos índices de acidez se determinan preferiblemente según la norma DIN 53402.

Según otra variante de la invención, el enlace covalente del al menos único ácido policarboxílico y poliglicol éter no se realiza a través de esterificación o amidificación de las funciones carboxílicas del ácido carboxílico.

25 En esta variante, el al menos único ácido policarboxílico muestra, por ejemplo, una o más funciones hidroxílicas (por ejemplo ácido tartálico) y se transforma con un poliglicol éter que contiene un grupo epoxídico final. En el ácido policarboxílico se protegen las funciones carboxílicas libres mediante grupos protectores adecuados, por lo que no se produce transformación con el grupo epoxídico, con lo que se enlaza de forma covalente el poliglicol éter mediante su función epoxídica con la o las funciones hidroxílicas del ácido policarboxílico con formación de un enlace α -hidroxi-éter.

30

Según otra variante de la invención, el al menos único ácido policarboxílico y el al menos único poliglicol éter pueden enlazarse entre sí mediante un resto de hidrocarburo. Este resto de hidrocarburo puede ser saturado o insaturado y abarca preferentemente de 2 a 100 átomos C. También se prefiere que el resto de hidrocarburo contenga de 4 a 50, y más preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono. Lo más preferible es que el resto de hidrocarburo tenga una longitud de cadena en el ámbito de 2 a 10 átomos de carbono. El resto de hidrocarburo puede contener, o estar substituido por, átomos de oxígeno. El resto de hidrocarburo tendrá preferentemente una cadena lineal, aunque puede estar ramificado. Para lograr un enlace covalente del ácido carboxílico con el poliglicol éter, se someten ambos a un hidrocarburo reactivo bifuncional. Para los grupos orgánicos reactivos se pueden utilizar los grupos orgánicos reactivos arriba mencionados, enlazados entre sí mediante un grupo distanciador (spacer). El grupo distanciador puede ser un resto de alquilo o un resto de alcoxi alquilo con la cantidad antes indicada de átomos de carbono. Según una variante preferida se utilizan enlaces de diglicidilo, preferentemente éter diglicidilo.

35

40

45 En versiones preferidas, el al menos único ácido policarboxílico, enlazado de forma covalente con al menos un poliglicol éter, muestra una relación antes indicada de restos de poliéteres hidrófilos y estructuras de hidrocarburos hidrófobas del (de los) ácido(s) policarboxílico(s). Por ejemplo, la relación de la longitud de las unidades de poliéter $y+z+h$ (grado de polimerización) respecto a la cantidad de átomos de carbono del ácido policarboxílico es preferiblemente de 0,1 a 4,0, más preferiblemente de 0,15 a 3,0 y aún más preferiblemente de 0,2 a 2,0 y lo más preferible entre 0,25 y 1,0.

50

Por debajo de una relación de 0,1 puede ser que la unidad de poliéter ya no tenga efecto alguno. Por encima de una relación de 4,0 puede que tampoco se observe ninguna ventaja. En este caso puede ser que el al menos único ácido policarboxílico, enlazado de forma covalente con el poliglicol éter, ya no se adhiera de forma fiable a la superficie del pigmento de efecto metalizado.

55

Según otra variante más, los ácidos policarboxílicos pueden estar en parte esterificados con alcoholes monofuncionales. El grado de esterificación de los alcoholes monofuncionales es preferiblemente de 0 al 50 % de las funciones de ácido carboxílico presentes. Los alcoholes monofuncionales contienen un resto de hidrocarburo con 1 a 20 átomos C. El resto de hidrocarburo puede ser lineal o ramificado y estar saturado o insaturado. Son, por ejemplo, alcoholes adecuados: isopropanol, butanol, t-butanol, pentanol, alcohol isoamílico n-hexanol, 2-etilhexano, alcohol miristílico, n-octanol, isooctanol, isodecanol, alcohol caprílico, dodecanol, alcohol estearílico, alcohol tridecílico, alcohol hexadecílico así como mezclas de estos alcoholes.

60

65 Preferentemente, el peso molecular medio del al menos único ácido policarboxílico utilizado en los pigmentos de efecto metalizado según esta invención, enlazado de forma covalente con al menos un poliglicol éter, está entre 200

y 20000 g/mol, más preferentemente entre 300 y 10000 g/mol. Como muy preferible ha demostrado ser un peso molecular medio de entre 500 y 8000 g/mol, y más preferible aún entre los 1000 y los 4000 g/mol.

5 Según otra variante de la invención, el ácido policarboxílico se encuentra parcial o totalmente en forma de sal de ácido policarboxílico.

Las sales de ácido policarboxílico pueden contener, como cationes, a cationes de álcalis o de alcalinoterrios. Los cationes preferidos para las sales de ácido policarboxílico son Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y/o Ca^{2+} así como sus mezclas.

10 Preferentemente, la sal de ácido policarboxílico es una sal del carboxilato del ácido policarboxílico y uno o más cationes metálicos, donde los cationes metálicos se elegirán preferentemente de entre los metales que están contenidos en el núcleo metálico de los pigmentos de efecto metalizado.

15 Se ha demostrado como ventajoso, en el uso de sales de ácido policarboxílico, por ejemplo jabones metálicos, elegir aquellos cuyo(s) catión(es) coinciden con el metal o los metales del pigmento de efecto metalizado, para no añadir necesariamente iones adicionales a un medio de aplicación.

20 Según una variante preferida, el o los cationes metálicos de la sal de ácido policarboxílico se eligen del grupo de cationes metálicos monovalentes, bivalentes o trivalentes.

Son, así, cationes preferidos Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} y/o Zn^{2+} .

25 Estas sales metálicas de ácido policarboxílico pueden formarse también in situ desde los ácidos policarboxílicos aplicados sobre los pigmentos metalizados. Los ácidos policarboxílicos pueden reaccionar con el tiempo con el pigmento metalizado formando jabón metálico. Este comportamiento es conocido también en los ácidos grasos utilizados como lubricante, como el ácido esteárico o el ácido oleico.

30 Según una versión preferida, el al menos único ácido policarboxílico, enlazado de forma covalente con al menos un poliglicol éter, se utiliza como lubricante en la molienda de los pigmentos metalizados. Según una versión preferida adicional, a estos lubricantes no se les añaden aditivos de ácidos grasos saturados o insaturados como ácido esteárico u oleico.

35 Se ha demostrado que los efectos ventajosos del aditivo a utilizar según esta invención, es decir del al menos único ácido policarboxílico, enlazado de forma covalente con al menos un poliglicol éter, se ven influenciados por la adición de ácidos grasos convencionales durante la molienda.

Según otro desarrollo preferido adicional de la invención, el preparado de pigmentos está en forma compactada, preferentemente como granulado, pellets, tabletas, briquetas, barritas o como pasta.

40 Preferentemente, el preparado de pigmentos compactado tendrá una humedad residual de hasta el 15 % en peso, más preferentemente de entre el 1 y el 10 % de peso y aún más preferentemente entre el 3 y el 8 % en peso, donde la indicación de & en peso se refiere al peso total del preparado de pigmentos de efecto metalizado compactado.

45 El preparado de pigmentos según esta invención estará, con especial preferencia, en forma de pasta de pigmento con un contenido en solvente de entre 30 y 80 % en peso referido a la pasta de pigmentos.

50 Las antes mencionadas formas de presentación permiten una manipulación con bajo nivel de polvo, preferente libre de polvo, del preparado de pigmentos según esta invención. El preparado de pigmentos puede ser fácilmente transportado, dosificado y manipulado, sin generar peligro alguno para la salud y el medio ambiente. En particular, el preparado de pigmentos según esta invención en forma compactada puede añadirse de forma sencilla y fiable a una tinta de flexografía. El preparado de pigmentos compactado se dispersa en la tinta de flexografía mediante simple agitación.

55 Según otra variante, el preparado según esta invención contiene adicionalmente al menos un aditivo dispersante de estructura distinta al del ácido policarboxílico.

60 El aditivo dispersante presente adicionalmente en una variante de esta invención no estará, preferentemente, adherido a la superficie del pigmento en su mayor parte. Aunque este aditivo dispersante adicional puede adherirse en parte a la superficie de los pigmentos de efecto metalizado, el aditivo dispersante adicionalmente utilizado según una variante adicional preferida de la invención estará mayoritariamente presente sin combinarse entre los pigmentos de efecto metalizado. Este aditivo dispersante adicional facilita una redispersión del preparado de pigmentos según esta invención y actúa también en contra de una aglomeración de los pigmentos de efecto metalizado.

65 Como aditivo dispersante se pueden utilizar, por ejemplo, polímeros con grupos ácidos. Como grupos ácidos pueden

ser, por ejemplo, el grupo de sulfatos, el grupo de ácidos sulfónicos, el grupo de fosfatos, el grupo de ácidos fosforosos y mezclas de los mismos.

5 Preferentemente, el índice de acidez del aditivo dispersante adicional estará entre 70 y 180 KOH/g, más preferentemente entre 110 y 150 KOH/g. Preferentemente, el índice de amina del aditivo dispersante adicional estará entre 40 mg/KOH/g y 120 mg/KOH/g, más preferentemente entre 60 y 80 mg/KOH/g.

10 Ejemplos de aditivos dispersantes comerciales son Solsperse 20000, 24000, 3000, 32000, 32500, 33500, 34000 y 35200 (Avecia K.K.) o Disperbyk-102, 106, 111, 161, 162, 163, 164, 166, 180, 190, 191 y 192 (BYK-Chemie GmbH 46462 Wesel, Alemania) o mezclas de estos. Disperbyk-106, Disperbyk-102 o Disperbyk 190 han demostrado ser especialmente adecuados para ser utilizados en combinación con el al menos único ácido policarboxílico, enlazado de forma covalente con al menos un poliglicol éter.

15 Según esta invención también es preferible que los pigmentos de efecto metalizado utilizados en el preparado de pigmentos tengan una distribución de frecuencia de sumas con un valor d_{50} en un ámbito de 2,1 a 2,8 μm y un valor d_{90} en un ámbito de 4,0 a 8,0 μm .

20 Según esta invención es aún más preferible que los pigmentos de efecto metalizado utilizados en el preparado de pigmentos tengan una distribución de frecuencia de sumas con un valor d_{50} en un ámbito de 2,3 a 2,6 μm y un valor d_{90} en un ámbito de 4,5 a 6 μm .

25 La distribución de frecuencia de sumas de los pigmentos de efecto metalizado se mide mediante granulometría láser según las indicaciones del fabricante, preferentemente con el Malvern Mastersizer 2000 Application Firmware versión: 1.06 de la empresa Malvern Instruments Ltd.

30 Los pigmentos de efecto metalizado utilizados en el preparado de pigmentos según esta invención muestran preferentemente una distribución de tamaños extremadamente estrecha, y en consecuencia una distribución de frecuencia de sumas extremadamente estrecha. Con la distribución de tamaños extremadamente estrecha, preferida según esta invención y representada mediante distribución de frecuencia de sumas, los pigmentos de efecto metalizado muestran en flexografía un comportamiento de transmisión o transferencia casi uniforme, preferiblemente uniforme, al transferir la tinta del cilindro inmersor al cilindro tramado y hasta el cilindro de molde de impresión para acabar finalmente sobre el sustrato.

35 Los pigmentos de efecto metalizado a utilizar según esta invención no solo muestran preferentemente la estrecha distribución de tamaños mencionada antes, expresado como distribución de frecuencia de sumas, y el comportamiento de transmisión o transferencia condicionalmente uniforme, sino también muestran, respecto al tamaño medio absoluto extremadamente pequeño d_{50} , un comportamiento de transmisión o transferencia casi completa, preferentemente completa. Debido a la transferencia casi completa, preferentemente completa, de los pigmentos de efecto metalizado de la tinta de flexografía a través del cilindro inmersor, el cilindro tramado y el cilindro de molde de impresión hasta la impresión sobre el sustrato, no hay empobrecimiento de los pigmentos de efecto metalizado en la tinta de flexografía, o enriquecimiento de pigmentos en alguno de los cilindros o rodillos.

45 Así resulta el preparado de pigmentos según esta invención por pigmentos de efecto metalizado adecuado para procesos de flexografía continuos y de larga duración, sin que se produzcan fallos por enriquecimiento de pigmentos en un cilindro o rodillo o por empobrecimiento de pigmentos en la tinta de flexografía.

50 Según esta invención, en el preparado de pigmentos puede haber, junto a pigmentos de efecto metalizado, también otros pigmentos, como por ejemplo pigmentos de color. En los pigmentos de color puede tratarse, por ejemplo, de pigmentos cromáticos convencionales, de partícula fina, principalmente esféricos o irregulares. Estos pigmentos cromáticos muestra normalmente un tamaño de partícula $< 1 \mu\text{m}$, más preferiblemente $< 5 \mu\text{m}$. Naturalmente, la tinta de flexografía puede contener también colorantes solubles. Con los colorantes solubles en la tinta de flexografía no existe el problema de un empobrecimiento de colorante soluble en la tinta de flexografía.

55 Según otra variante adicional preferida, el preparado de pigmentos según esta invención no contiene, junto a los pigmentos de efecto metalizado, ningún otro colorante en partículas adicional, en particular ningún pigmento de brillo perlado y/u otros pigmentos cromáticos.

60 También en esta versión preferida, el preparado de pigmentos según esta invención contiene pigmentos de efecto metalizado así como al menos único ácido policarboxílico, enlazado preferentemente de forma covalente con al menos un poliglicol éter, así como opcionalmente otros aditivos y opcionalmente solventes.

65 Según una variante preferida, el contenido en pigmentos de efecto metalizado en el preparado de pigmentos según esta invención está en un ámbito entre 10 y 80 % en peso, más preferiblemente de 20 a 60 % en peso, más preferiblemente aún de 30 a 55 % en peso, siempre referido al peso total del preparado de pigmentos.

También preferible que el contenido en posibles solventes esté en un ámbito entre 20 y 90 % en peso, más preferiblemente entre 30 y 80 % en peso, y más preferiblemente aún entre 45 y 70 % en peso, siempre referido al peso total del preparado de pigmentos.

5 El contenido en posibles aditivos adicionales en el preparado de pigmentos estará, según el aditivo, preferentemente en un ámbito de 0 a 5 % en peso, más preferentemente entre 0,5 y 2,5 % en peso, referido al peso total del preparado de pigmentos.

10 Preferentemente, el preparado de pigmentos estará como tinta de flexografía. En este caso, el preparado de pigmentos contiene aglutinantes adecuados adicionalmente a la flexografía.

15 Como aglutinante se utiliza preferentemente derivados de celulosa, por ejemplo nitrato de celulosa, etilcelulosa, etulosa y/o acetato propionato de celulosa, polimerizados de vinilo, por ejemplo polivinil butirato, polimerizados mixtos de PVC, poliacrilatos y/o polimetacrilatos, polimerizados mixtos de ácido estírol-maleico, resinas de poliamida, poliéster, poliuretanos, resinas de quetona, resinas de malinato, goma laca o mezclas de los mismos.

Se prefieren los aglutinantes del grupo compuesto por nitrocelulosa, etilcelulosa, butiral de polivinilo (PVB), poliuretanos y mezclas de los mismos.

20 En una versión muy especialmente preferida se recurre como aglutinante a una mezcla de etilcelulosa y PVB. La relación de mezcla de ambos componentes puede ser aquí en el ámbito de 10:1 hasta 1:10 partes en peso, preferiblemente de 5:1 hasta 1:5 partes en peso y muy preferiblemente de 2:1 hasta 1:2 partes en peso. Con esta mezcla de aglutinante se pueden lograr tintas de flexografía según esta invención especialmente resistentes a la deslaminación.

25 Como solventes para tintas de flexografía son adecuados los alcoholes, como el etanol, 2-propanol y/o 1-propanol, éteres de glicol, por ejemplo metoxipropanol, etoxipropanol, propilenglicol y/o dipropilenglicol, éter monometílico, ésteres, como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, metoxiacetato y/o etoxipropilacetato, quetonas, por ejemplo 2-butanona-4-metil-2-pentanona, acetona y/o ciclohexanona, hidrocarburos alifáticos, como bencina o mezclas de los mismos.

30 Como otros aditivos, las tintas de flexografía puede contener plastificantes, ceras, como por ejemplo ceras de polietileno o polipropileno, lubricantes, como por ejemplo siliconas y/o amidas de ácidos grasos, tensioactivos, agentes auxiliares dispersantes, etc.

35 Las tintas de flexografía pueden utilizarse para la impresión de sustratos como, por ejemplo, papel, cartón, cartulina, lámina metálica, como lámina de aluminio, de plástico, etc., o laminados de estos productos.

40 Los sustratos impresos pueden utilizarse preferentemente como material de embalaje como para etiquetado.

El preparado de pigmentos según esta invención es especialmente adecuado para la producción de una tinta de flexografía.

45 Una tinta de flexografía según esta invención muestra en la impresión preferentemente un tiempo de vaciado a 25 °C en un viscosímetro DIN 4 en un ámbito entre 15 y 40 s, preferentemente entre 20 y 35 s, y más preferentemente entre 25 y 32 s.

50 Según una variante preferida, el contenido en pigmentos de efecto metalizado en la tinta de flexografía según esta invención está en un ámbito entre 5 y 25 % en peso, más preferiblemente de 8 a 20 % en peso, más preferiblemente aún de 10 a 16 % en peso, siempre referido al peso total de la tinta de flexografía.

55 Según una variante preferida, el contenido de aglutinantes en la tinta de flexografía según esta invención está en un ámbito entre 1 y 20 % en peso, más preferiblemente de 1,5 a 8 % en peso, más preferiblemente aún de 2 a 5 % en peso, siempre referido al peso total de la tinta de flexografía.

También preferible que el contenido en solvente(s) de la tinta de flexografía según esta invención esté en un ámbito entre 50 y 95 % en peso, más preferiblemente entre 70 y 93 % en peso, y más preferiblemente aún entre 80 y 90 % en peso, siempre referido al peso total del preparado de pigmentos.

60 El contenido en posibles aditivos adicionales en la tinta de flexografía estará, según el aditivo, preferentemente en un ámbito de 0 a 4 % en peso, más preferentemente entre 0,5 y 2 % en peso, referido al peso total de la tinta de flexografía.

65 La tinta de flexografía puede producirse mediante un procedimiento por el cual se introduce el preparado de pigmentos según esta invención en una tinta de flexografía, por ejemplo mediante agitación u otra forma de

dispersión. La dispersión tiene lugar hasta que el preparado de pigmentos según esta invención esté presente de forma uniforme en la tinta de flexografía.

5 Alternativamente pueden añadirse, naturalmente, aglutinantes, solventes y aditivos al preparado de pigmentos según esta invención durante la producción de una tinta de flexografía.

La función en la que se basa esta invención se realiza, por lo demás, mediante un procedimiento para la fabricación de un preparado de pigmentos según una de las reivindicaciones 1 a 11, donde el procedimiento incluye el paso siguiente:

10 Molienda de arena metálica con un $d_{50,arena}$ de 0,6 a 2,4 μm así como un d_{90} de 1,6 a 4,3 μm en presencia de al menos un ácido policarboxílico con al menos 4 átomos de carbono, con cuerpos de molienda bajo obtención de pigmentos de efecto metalizado, cuyo tamaño medio d_{50} esté entre los 1,7 y los 2,8 μm y cuyo espesor medio h_{50} esté entre los 15 y los 50 nm.

15 Según otra variante preferida de la invención, la arena metálica a utilizar en el procedimiento según esta invención muestra una distribución de frecuencia de sumas con un $d_{50,arena}$ de 0,8 a 2,2 μm y un d_{90} de 1,8 a 4,0 μm .

20 Según otra variante preferida más de la invención, la arena metálica a utilizar en el procedimiento según esta invención muestra una distribución de frecuencia de sumas con un $d_{50,arena}$ de 1,0 a 2,0 μm y un d_{90} de 2,0 a 3,8 μm .

25 La distribución de frecuencia de sumas de la arena metálica a utilizar se mide mediante granulometría láser, preferentemente con el dispositivo Helos/BF - Magic, Versión Windox 5.3.0.0 de la empresa Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld. La arena metálica utilizada en el procedimiento según esta invención puede obtenerse mediante atomización de metal líquido en un pulverizador y posterior calibrado de la arena metálica. El calibrado se puede realizar, por ejemplo, utilizando tamices o ciclones.

30 La arena metálica calibrada con la distribución de frecuencia de sumas antes indicada se somete a molienda en presencia de al menos un ácido policarboxílico, preferentemente enlazado de forma covalente con al menos un poliglicol éter, con cuerpos de molienda y preferentemente en presencia de solventes, preferentemente solventes orgánicos. En la molienda de la arena metálica se produce una deformación mecánica y una trituración de las partículas de arena metálica con obtención de pigmentos en forma de plaquetas, que también se definen como pigmentos de efecto metalizado.

35 Como cuerpo de molienda se utilizan preferentemente bolas para moler. Pueden ser de acero, cerámica o de vidrio. Como cuerpo de molienda se prefieren las bolas de cerámica.

40 La arena metálica puede molerse en un molino de bolas, por ejemplo como molino de caída, de tambor o de cilindro. Según una variante preferida, se utiliza un molino de bolas de agitación, que puede estar formado como molino de bolas de agitación horizontal o vertical. En un molino de bolas de agitación se produce un triturado intenso de la arena metálica, en la que se alcanza tanto la deformación hasta pigmentos metalizados muy delgados como el triturado bajo conservación de los pigmentos metalizados en forma de plaquetas según esta invención.

45 Según una variante preferida de esta invención, la molienda de la arena metálica se realiza durante un tiempo que es preferiblemente entre 8 y 125 horas, preferentemente entre 10 y 35 horas y más preferentemente aún entre 12 y 25 horas.

El diámetro medio de las bolas para moler está preferentemente entre los 0,2 y los 0,5 mm, más preferentemente entre 0,2 y 4,5 mm, y más preferentemente aún entre 0,3 y 2 mm.

50 La invención se ilustra mediante las siguientes figuras y ejemplos, sin pretender ser limitativos.

Ejemplos

I Fabricación de los pigmentos con efecto de aluminio

55 **Ejemplo 1a: Pulverización a chorro de arena metálica:**

60 Para la producción de pigmentos de aluminio según esta invención se introdujo aluminio en un horno de inducción y se fundió. A continuación, la fundición de aluminio se transfirió a un horno de inducción con antecrisol. La fundición de aluminio líquida presente en el antecrisol a una temperatura de unos 720 °C se pulverizó o atomizó en vertical hacia arriba mediante una boquilla pulverizadora colocada en el antecrisol. Para el pulverizado de la fundición de aluminio se utilizó una boquilla cerrada. En la atomización se producen partículas de aluminio que se enfrían y endurecen en su vuelo. Esta atomización, también llamada pulverización, se realizó con adición de gas caliente a unos 600 °C. El gas caliente utilizado para el atomizado se comprimió, se calentó en calentadores para gas y se añadió finalmente a la fundición de aluminio que se debía atomizar. La separación de las partículas de aluminio se

realizó mediante fuerza centrífuga. La arena de aluminio en forma de polvo así separada tenía un $d_{50} < 20 \mu\text{m}$. La separación de gases y sólidos se realizó en un filtro. La siguiente separación de esta arena de aluminio se realizó mediante pasos adicionales de calibrado. De ello resultó una arena de aluminio extremadamente fina con un $d_{50,arena}$ de $1,1 \mu\text{m}$ y un $d_{90,arena}$ de $3,8 \mu\text{m}$.

Ejemplo 1b: Fabricación de aditivo de molienda (según la norma EP 1 304 210 A1):

Se pesaron 50 g de pripol 1009 (ácido dimérico C-36 hidrogenado de Unichema) y 89 g MPEG 750 (metoxipoli(etilenglicol)) en un recipiente de reacción de cristal y se agitó bajo gas protector N_2 mientras se calentaba a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se añadieron 0,8 g de ácido p-toluenosulfónico (catalizador) y se calentó a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. El agua de reacción generada se elimina mediante un separador de agua. El avance de la reacción se controla mediante el índice de acidez. El índice de acidez se determina según la norma DIN 53402. La reacción se paró al alcanzar un índice de acidez de aprox. 24 mg KOH/g de aditivo. Esto equivale a un grado de esterificación de aprox. 67 %. El peso medio molecular del éster obtenido fue de aprox. 1750 g/mol.

Ejemplo 1c: Trituración:

Para la trituración en húmedo de la arena extrafina de aluminio obtenida según el paso a) se añadieron 1200 g de esta arena metálica en un molino de bolas de agitación con 2,5 kg de bolas de cerámica (diámetro: 0,6 mm) y 2000 g de isopropanol así como 80 g de aditivo de molienda según el ejemplo 1 b, y se trituró a 1200 rpm durante 23 h. El producto de la molienda se separó de las bolas de cerámica mediante lavado con solvente y se filtró a través de un embudo Büchner. La torta de filtración se ajustó finalmente a un contenido en sólidos del 50 % en peso.

Ejemplo 2:

Análogo al ejemplo 1, aunque el tiempo de molienda fue de 18 h.

Ejemplo 3:

Análogo al ejemplo 1, pero en el proceso de molienda se añadió una sal de éster fosfórico con un nivel de acidez de 110 a 140 mg KOH/g (Byk-Chemie, Wesel, Alemania) y el tiempo de molienda fue de 16 h.

Ejemplo 4:

Para la trituración en húmedo de la arena extrafina de aluminio producida según el paso 1 a) se añadieron 1200 g de esta arena metálica en un molino de bolas de agitación con 2,5 kg de bolas de cerámica (diámetro: 0,6 mm) y 2000 g de isopropanol, así como 80 g de aditivo de molienda según el ejemplo 1 b, triturándose a 1200 rpm durante 10 h. El producto de la molienda se separó de las bolas de molienda mediante lavado con solvente y se filtró a través de un embudo Büchner. La torta de filtración se ajustó finalmente a un contenido en sólidos del 50 % en peso.

Ejemplo comparativo 5:

Para la trituración en húmedo de la arena extrafina de aluminio producida según el paso 1a) se añadieron 1200 g de esta arena metálica en un molino de bolas de agitación con 2,5 kg de bolas de cerámica (diámetro: 0,6 mm) y 2000 g de isopropanol, así como 80 g de aditivo de molienda según el ejemplo 1 b, triturándose a 1200 rpm durante 9 h. El producto de la molienda se separó de las bolas de molienda mediante lavado con solvente y se filtró a través de un embudo Büchner. La torta de filtración se ajustó finalmente a un contenido en sólidos del 50 % en peso.

Ejemplo comparativo 6:

Análogo al ejemplo 1, pero en el proceso de molienda se añadió una sal de éster fosfórico con un nivel de acidez de 110 a 140 mg KOH/g (Byk-Chemie, Wesel, Alemania) y el tiempo de molienda fue de 33 h.

Ejemplo 7:

Para la trituración en húmedo, en lugar de la arena extrafina de aluminio producida según el paso 1a) se añadieron 1200 g de arena extrafina de latón en un molino de bolas de agitación con 2,8 kg de bolas de cerámica (diámetro: 0,4 mm) y 2100 g de isopropanol, así como 70 g de aditivo de molienda según el ejemplo 1 b, triturándose a 1100 rpm durante 15 h. El producto de la molienda se separó de las bolas de molienda mediante lavado con solvente y se filtró a través de un embudo Büchner. La torta de filtración se ajustó finalmente a un contenido en sólidos del 50 % en peso.

Tabla 1: Listado de tamaños y espesores de pigmentos de distintas muestras

Muestra	Tiempo de molienda en h	Valor d_{50} / μm	h_{50} / nm
Ejemplo 1	23	2,1	29
Ejemplo 2	18	2,4	31
Ejemplo 3	16	2,6	32
Ejemplo 4	10	2,8	34
Ejemplo comparativo 5	9	3,05	36
Ejemplo comparativo 6	33	1,2	27
Ejemplo 7	15	2,5	33

Los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 7 son ejemplos según esta invención

5 **Ejemplo comparativo 8: Trituración análoga al ejemplo 2 de la EP 2 083 052 B1**

Se llena un molino de bolas con 10 g de una dispersión (10 % en peso de pigmentos) del pigmento comercializado como PBVD Metalure[®] L 55700 (ECKART GmbH, Fürth, Alemania) con un valor d_{98} de 21 μm , 1 g de Disperbyk 180 (phosphoric acid groups containing dispersant acid number: 95 mgKOH/g additive, amine number: 95 mgKOH/g additive; Byk-Chemie GmbH, Wesel, Alemania), 0,2 g ácido octanofosfórico y 80 g 1-metoxi-2-propanol. La mezcla se trituró con 4 g de bolas de cerámica con diámetros de 0,3 a 0,7 mm durante 1 hora a 750 rpm. El pigmento metalizado obtenido presentaba un valor d_{50} de aprox. 2 μm .

15 **Ejemplo comparativo 9:** Metalure A-41506 (de Eckart GmbH) comercializado.

Ejemplo comparativo 10: Ultravario PM-12001 (de Eckart GmbH) comercializado.

Ejemplo comparativo 11: Mirrorgold Paste 590 001 (de Eckart GmbH) comercializado.

20 **II Utilización de los pigmentos de los ejemplos en tintas de flexografía:**

Los pigmentos de los ejemplos según esta invención y de los ejemplos comparativos fueron comprobados en los siguientes sistemas de ensayo para impresión:

25 **a) Tinta de flexografía basada en nitrocelulosa**

Se disolvieron 2 g de lana de nitrocelulosa comercial AH09EN (de Hagedorn NC, Alemania) y 0,9 de un preparado de nitrocelulosa comercial SAIB NC AH 27 SAIB (de Hagedorn NC, Alemania) en 17,6 g de acetato de etilo, 1,9 g de isopropanol y 23,6 g de metoxipropanol. A continuación se añadió 1 g de una solución de aglutinante de poliuretano comercial.

35 A este medio aglutinante se añadió preparado de pigmentos hasta alcanzar un contenido en pigmentos de 12 % en peso (pigmentos de aluminio) o 20 % en peso (pigmentos de bronce áureo), referido en ambos casos al peso total de la tinta. Las tintas así obtenidas se ajustaron antes de la impresión con metoxipropanol a una viscosidad de impresión de 30 s de tiempo de vaciado en viscosímetro DIN 4. De ello resultaron las diferentes alturas de pigmentación de 7,2 a 11,9 % en peso (pigmentos de aluminio) o 15,0 a 18,3 % en peso (pigmentos de bronce áureo), referido en ambos casos al peso total de la tinta de flexografía lista.

40 **b) Tinta de flexografía basada en butiral de polivinilo y etilcelulosa**

Se disolvieron 1,5 g de un aglutinante comercial basado en etilcelulosa (marca Dow) en 15 g de acetato de etilo. Se disolvieron 1,5 g de un aglutinante comercial basado en butiral de polivinilo (de Kuraray, Alemania) en 15 g de etanol, 11 g de isopropanol y 3 g de GB-Ester (de Silbermann) y se añadió a una solución de etilcelulosa en acetato de etilo.

45 A este medio aglutinante se añadió preparado de pigmentos hasta alcanzar un contenido en pigmentos de 12 % en peso (pigmentos de aluminio) o 15 % en peso (pigmentos de bronce áureo), referido en ambos casos al peso total de la tinta. Las tintas así obtenidas se ajustaron antes de la impresión con isopropanol a una viscosidad de impresión de 30 s de tiempo de vaciado en viscosímetro DIN 4. De ello resultaron las diferentes alturas de pigmentación de 6,8 a 10,4 % en peso (pigmentos de aluminio) o 11,8 a 14,3 % en peso (pigmentos de bronce áureo), referido en ambos casos al peso total de la tinta de flexografía lista.

Ajuste de las impresiones:

55 Las tintas listas para impresión así obtenidas se imprimieron con una impresora de laboratorio «Erichsen Flexiproof 100» (rayado de 80 l/cm, volumen de toma 13 cm^3/m^2) sobre una lámina Melinex 401 (Lámina PET, 50 μm). Con

estas impresiones se determinaron los parámetros siguientes:

Valoración visual:

5 Las impresiones se caracterizaron ópticamente por su dorso mediante medición del brillo a 60° según DIN 530 (dispositivo: micro-Tri-gloss de Byk-Gardner, Geretsried, Alemania). El calibrado se realizó mediante calibrado en oscuridad así como con una plancha de cristal espejo con valores de 92 a 60°.

Valoración de la cobertura / comportamiento de transferencia:

10 La cobertura se determinó mediante un densitómetro de transparencia Techkon RT-120 y un panel luminoso Techkon LP-40 (ambos de la empresa Techkon, Königstein, Alemania) (Modus T-Den). Cuanto más alto es el valor medido, mayor es la cobertura.

Valoración de la granulación de impresión y de los valores de tinta:

15 Las impresiones se midieron con ayuda de un fotómetro espectral BYK-mac (Byk-Gardner, Geretsried, Alemania). Determinante para la granulación de impresión es el valor «grainity» (granulación). Si es bajo, la impresión es muy uniforme y resulta al ojo de mayor calidad que una impresión con valor más alto. Además, se midieron y valoraron los valores de tinta en el sistema LAB. En los pigmentos de bronce áureo, el valor b* es especialmente interesante. Con valores b* mayores, la impresión aparece con un amarillo más intenso que con un valor comparativamente menor.

Comprobación de la resistencia a la deslaminación de la tinta impresa:

25 Para comprobar la resistencia a la deslaminación entre pigmento y aglutinante se adhirió, con la tinta totalmente endurecida, una cinta adhesiva con presión y sin burbujas sobre la superficie. A continuación se arrancó la cinta adhesiva sin dañar el sustrato. La resistencia a la deslaminación se midió visualmente mediante un sistema de notas según la norma DIN EN ISO 4628-1. Una baja resistencia a la deslaminación se detecta según el grado de desprendimiento de la impresión.

Tabla 1: Resultados impresiones base NC (pigmentos de aluminio)

Muestra	Tinta de flexografía basada en nitrocelulosa				
	Pigmentación en % en peso	Brillo	Cobertura	Resistencia a la deslaminación	Granulación
Ejemplo 1	11,6	448	1,1	muy bien (0)	3,1
Ejemplo 2	11,9	458	1,1	bien (1)	3,4
Ejemplo 3	10,7	460	1,0	bien (1)	3,7
Ejemplo comparativo 5	10,2	411	0,6	regular (3)	7,2
Ejemplo comparativo 6	10,5	328	0,8	muy bien (0)	5,2
Ejemplo comparativo 8	8,4	365	0,6	regular (3)	7,6
Ejemplo comparativo 9	7,2	530	0,7	muy bien (0)	7,5
Ejemplo comparativo 10	8,0	404	0,5	regular (3)	8,1

Tabla 2: Resultados impresiones tinta de flexografía base PVB / EC (pigmentos de aluminio)

Muestra	Tinta de flexografía basada en etilcelulosa y butiral de polivinilo				
	Pigmentación en % en peso	Brillo	Cobertura	Resistencia a la deslaminación	Granulación
Ejemplo 1	9,8	448	1,4	muy bien (0)	3,0
Ejemplo 2	10,3	458	1,5	muy bien (0)	2,6
Ejemplo 3	10,2	460	1,5	bien (1)	2,7
Ejemplo 4	10,4	499	1,8	aún bien (2)	2,2
Ejemplo comparativo 5	10,4	503	1,6	regular (3)	2,0
Ejemplo comparativo 8	9,3	365	0,8	mal (4)	6,7
Ejemplo comparativo 9	6,8	513	0,5	muy bien (0)	10,0
Ejemplo comparativo 10	7,4	404	0,6	muy bien (0)	9,0

40 Los resultados para los pigmentos de aluminio presentados en ambas tablas ilustran las ventajas de los pigmentos según esta invención y de las tintas de impresión producidas con estos pigmentos según esta invención. Los ejemplos 1 a 4 (ejemplos según esta invención) muestran en ambos sistemas excelentes valores de brillo, muy buena cobertura, buena resistencia a la deslaminación y una impresión extremadamente uniforme.

Los pigmentos de los ejemplos comparativos fueron comparables a los pigmentos de los ejemplos según esta invención en algunas cualidades, aunque los pigmentos de os ejemplos comparativos fracasaron a diferencia de los pigmentos de los ejemplos según esta invención siempre en al menos una cualidad.

5 Así es como los pigmentos del ejemplo comparativo 5 mostraron en la tinta de flexografía basada en PVB / EC un brillo excelente y una buena cobertura, pero los pigmentos de este ejemplo tuvieron una adherencia menos buena que la de los pigmentos según esta invención. En la utilización de tinta de flexografía basadas en NC, los pigmentos del ejemplo comparativo 5 mostraron un brillo claramente inferior y una menor cobertura que los pigmentos según esta invención.

10 Los pigmentos del ejemplo comparativo 6 muestran, también en la tinta de flexografía basada en NC, una menor cobertura y un menor brillo que los pigmentos según esta invención.

15 Los pigmentos de los demás ejemplos comparativos 8 a 10 muestran en ambos sistemas de tinta una transferencia claramente peor y, en consecuencia, una cobertura menor que la de los pigmentos según esta invención. Debido a esta mala transferencia, la impresión es también irregular, lo que expresa una granulación muy elevada, en comparación con los pigmentos y las tintas según esta invención.

Tabla 4: Resultados impresiones base PVB / EC (pigmentos de bronce áureo)

Muestra	Tinta de flexografía basada en butiral de polivinilo y etilcelulosa				
	Pigmentación	Brillo	Cobertura	b (25°)	b (45°)
Ejemplo 7	14,3	223	0,6	20,0	11,7
Ejemplo comparativo 11	11,8	224	0,3	14,7	6,8

20 **Tabla 5: Resultados impresiones base NC (pigmentos de bronce áureo)**

Muestra	Tinta de flexografía basada en nitrocelulosa				
	Pigmentación	Brillo	Cobertura	b (25°)	b (45°)
Ejemplo 7	18,3	265	0,7	13,4	6,7
Ejemplo comparativo 11	15,0	244	0,4	9,8	12,3

25 También en los pigmentos de bronce áureo se mostraron las ventajas de los pigmentos según esta invención. Las impresiones tenían mayor cobertura y presentaban un brillo igual o mayor al de las impresiones de comparación. Además, las impresiones de los pigmentos según esta invención muestran un tono amarillo más intenso (valor b* más elevado). Con la mayor cobertura, el tono amarillo más intenso y con un brillo al menos constante, las impresiones parecen al observador claramente de mayor calidad que las impresiones del ejemplo comparativo.

REVINDICACIONES

- 5 1. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado, **caracterizado por el hecho de que** el preparado de pigmentos contiene pigmentos de efecto metalizado cuyo tamaño medio d_{50} se encuentra en un ámbito entre 1,7 y 2,8 μm y cuyo espesor medio h_{50} se encuentra en un ámbito entre 15 y 50 nm, y con al menos un ácido policarboxílico, donde este al menos único ácido policarboxílico contiene al menos 4 átomos de carbono.
- 10 2. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** los pigmentos de efecto metalizado se producen mediante trituración en húmedo.
- 15 3. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** los pigmentos de efecto metalizado muestran un espesor medio h_{50} en un ámbito de 20 a 40 nm.
- 20 4. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** los pigmentos de efecto metalizado muestran un tamaño medio d_{50} en un ámbito de 1,9 a 2,8 μm .
- 25 5. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** los pigmentos de efecto metalizado muestran un tamaño medio d_{50} en un ámbito de 2,1 a 2,8 μm .
- 30 6. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** el pigmento de efecto metalizado sea de, o esté formado por, un metal del grupo formado por aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, aleaciones de cobre y latón y hierro.
- 35 7. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según la reivindicación 6, **caracterizado por el hecho de que** el pigmento de efecto metalizado es de aluminio o aleaciones de aluminio.
- 40 8. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** el al menos único ácido policarboxílico está en enlace covalente con al menos un poliglicol éter.
- 45 9. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** el preparado de pigmentos contiene adicionalmente al menos un aditivo dispersante con estructura diferente a la del ácido policarboxílico.
- 50 10. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** los pigmentos de efecto metalizado tienen una distribución de frecuencia de sumas con un valor d_{50} en un ámbito de 2,1 a 2,8 μm y un valor d_{90} en un ámbito de 4,0 a 8,0 μm .
- 55 11. Preparado de pigmentos con pigmentos de efecto metalizado según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** el contenido en pigmentos de efecto metalizado está en un ámbito entre 10 y 90 % en peso respecto al peso total del preparado de pigmentos.
- 60 12. Utilización del preparado de pigmentos según una de las reivindicaciones 1 a 11 en una tinta de flexografía.
13. Tinta de flexografía con un preparado de pigmentos según una de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Tinta de flexografía según la reivindicación 13, **caracterizada por el hecho de que** contiene al menos un solvente y presenta una viscosidad con un tiempo de vaciado a 25 °C en un viscosímetro DIN 4 en un ámbito de entre 15 y 40 s.
15. Procedimiento de fabricación de un preparado de pigmentos según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por el hecho de que** el proceso abarca el paso siguiente:
- Molienda de arena metálica con un $d_{50, \text{arena}}$ de 0,6 a 2,4 μm así como un d_{90} de 1,6 a 4,3 μm en presencia de al menos un ácido policarboxílico con al menos 4 átomos de carbono, con cuerpos de molienda bajo obtención de pigmentos de efecto metalizado, cuyo tamaño medio d_{50} esté entre los 1,7 y los 2,8 μm y cuyo espesor medio h_{50} esté entre los 15 y los 50 nm.