

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 195**

51 Int. Cl.:

C09C 1/62 (2006.01)
C09C 1/64 (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2014** **PCT/EP2014/077443**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015** **WO15086771**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2014** **E 14815636 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017** **EP 3080209**

54 Título: **Pigmentos metálicos recubiertos, procedimiento para su preparación y su uso, agentes de recubrimiento y objeto**

30 Prioridad:

11.12.2013 DE 102013113885

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HIPPMANN, FRANK;
HÖFENER, SEBASTIAN;
STRUCK, OLIVER;
BEDFORD, OLIVER y
SCHUMACHER, DIRK

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 654 195 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pigmentos metálicos recubiertos, procedimiento para su preparación y su uso, agentes de recubrimiento y objeto

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0001] La invención se refiere a pigmentos metálicos con sustrato metálico y recubrimiento, así como a procedimientos para su preparación y su uso. La invención se refiere además a agentes de recubrimiento que comprenden tales pigmentos metálicos, así como a objetos recubiertos. Asimismo, la invención se refiere al uso de
10 polisiloxanos especiales para la modificación de distintas propiedades de pigmentos metálicos recubiertos.

[0002] El documento WO 1999/057204 A2 se refiere a pigmentos de efecto recubiertos con agentes de modificación superficial, en los que el pigmento de partida presenta una capa con al menos un agente de modificación superficial reactivo.
15

[0003] El documento US 2002/0169244 A1 se refiere a pigmentos de efecto de hierro dulce con brillo metálico que se obtienen por molienda de polvo de hierro carbonílico reducido. Estos se pasivan durante o después de la molienda.

[0004] Los documentos WO 2004/087816 A2 y WO 2008/077612 A2 se refieren a pigmentos de efecto de aluminio específicos que se caracterizan por propiedades ópticas excelentes. A los pigmentos puede añadirse una capa inhibidora y/o anticorrosión.
20

[0005] El documento WO 2008/095697 A2 se refiere a pigmentos de efecto metálico con un recubrimiento homogéneo envolvente de resina sintética, en que el recubrimiento de resina sintética comprende poliácrlato y/o polimetacrilato, así como silano organofuncional.
25

[0006] El documento WO 2009/144005 A1 se refiere a pigmentos de efecto de hierro especiales, que se caracterizan por sus propiedades ópticas especiales. En este caso puede aplicarse una capa inhibidora y/o anticorrosión.
30

[0007] El documento WO 2009/149834 A2 se refiere a una mezcla de pigmentos de efecto metálico con contenido de cobre con un derivado celulósico y/o al menos un aditivo con propiedades antioxidantes y/o inhibidoras de radicales. En este caso, a los pigmentos de efecto metálico con contenido de cobre puede añadirse una capa envolvente anticorrosión.
35

[0008] El documento WO 2012/130680 A1 se refiere a pigmentos metálicos con contenido de cobre, en que los pigmentos metálicos con contenido de cobre presentan al menos una capa envolvente de óxido metálico y al menos una capa envolvente de plástico sin reactividad química.
40

[0009] Aunque los recubrimientos anteriormente mencionados ofrecen, por ejemplo, una estabilidad frente a la corrosión, una estabilidad química y/o una estabilidad mecánica mejoradas en relación con los pigmentos recubiertos convencionalmente o sin ningún recubrimiento, sigue existiendo la necesidad de una mejora adicional de la estabilidad. Dado que, por ejemplo, otros componentes de los barnices como los pigmentos de color o también
45 altos valores del pH pueden afectar en gran medida a la estabilidad, entre otros, de los pigmentos de aluminio, para una formulación sencilla de barnices de efecto metálico sería ventajoso garantizar una mayor estabilidad frente a tales condiciones.

[0010] El documento DE 102008031901 A1 se refiere a pigmentos de efecto metálico. El documento WO 98/13426 A1 se refiere a pigmentos nacarados modificados para sistemas de barnices acuosos. El documento WO 03/043567 A2 se refiere a un polvo cosmético tratado con compuestos organosilícicos.
50

[0011] Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es hacer disponibles pigmentos metálicos que presenten una mejor estabilidad también en condiciones muy agresivas como, por ejemplo, altos valores del pH. Además, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para su preparación, así como sus usos.
55

[0012] Por otro lado, los pigmentos de efecto metálico obtenibles en el mercado ya consiguen excelentes variaciones (*flops*) de luminosidad. Sin embargo, existe la necesidad general de mejorar adicionalmente las

propiedades ópticas. Por lo tanto, otro objetivo de la invención es hacer disponibles pigmentos metálicos que se caractericen por mejores propiedades ópticas, especialmente un mejor *flop* de luminosidad. En ello, no deben perjudicarse otras propiedades básicas para su utilización técnica como, por ejemplo, la resistencia al agua de condensación. Además, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para su preparación, así como sus usos.

[0013] En los pigmentos de efecto metálico preparados por el procedimiento de deposición física en fase de vapor (PVD), los así denominados pigmentos metálicos PVD o pigmentos PVD, existe el problema de su fuerte tendencia a la aglomeración. Esto tiene como resultado, por ejemplo, que las correspondientes pastas de pigmento solo pueden concentrarse hasta un cierto grado. En consecuencia, se dificulta su almacenamiento y transporte, se complica o hace imposible un cambio de disolvente y la puesta a disposición de un polvo de pigmento metálico PVD sin una considerable aglomeración de los pigmentos metálicos PVD solo es posible, en el mejor de los casos, con un esfuerzo desproporcionado.

[0014] Por lo tanto, un objetivo especial de la presente invención es proporcionar pigmentos PVD fácilmente accesibles que también a concentraciones elevadas o incluso secos, presenten una tendencia a la aglomeración muy reducida o incluso nula.

[0015] Los pigmentos de efecto metálico pueden incorporarse satisfactoriamente en barnices en polvo, aunque, precisamente en los barnices en polvo, debe garantizarse una buena integración en el sistema de barniz. Así pues, los barnices en polvo se aplican frecuentemente como económico barniz monocapa, por lo que este barnizado debe ser muy resistente. Por consiguiente, la buena integración debe estar garantizada, aunque sea solo para proteger los pigmentos frente a condiciones externas agresivas.

[0016] Por lo tanto, un objetivo especial de la presente invención es proporcionar pigmentos ferromagnéticos que se caractericen por unas propiedades de aplicación y orientación de los pigmentos especialmente buenas al usarlos en un barniz en polvo.

[0017] Los objetivos en que se basa la invención se consiguen mediante los objetos, procedimientos y usos indicados en las reivindicaciones y aspectos.

[0018] El objetivo de la invención se consigue mediante la puesta a disposición de un pigmento metálico con sustrato metálico y recubrimiento, en que el recubrimiento comprende al menos una primera capa de recubrimiento envolvente del pigmento metálico que presenta al menos un óxido metálico y al menos una segunda capa de recubrimiento que presenta al menos un heteropolisiloxano, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos, en que el al menos un heteropolisiloxano presenta al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos, en que el heteropolisiloxano se aplica en forma precondensada sobre la al menos una primera de recubrimiento envolvente.

[0019] Algunas variantes preferidas de los pigmentos metálicos según la invención se indican en las reivindicaciones secundarias 2 a 11.

[0020] Según una realización preferida, el al menos un heteropolisiloxano comprende al menos un aminosilano y al menos un alquilsilano. Preferentemente, en otras realizaciones, los pigmentos metálicos anteriormente mencionados son pigmentos metálicos en forma de laminillas. Los pigmentos metálicos en forma de laminillas pueden denominarse también pigmentos de efecto metálico.

[0021] El objetivo en que se basa la invención se consigue además mediante la puesta a disposición de un procedimiento para la preparación de pigmentos metálicos con sustrato metálico y recubrimiento, en que el procedimiento comprende las etapas siguientes:

- proporcionar un pigmento metálico, opcionalmente prerrecubierto,
- crear al menos una primera capa de recubrimiento envolvente del pigmento metálico, en que la al menos una primera capa de recubrimiento comprende al menos un óxido metálico sobre el pigmento metálico, opcionalmente prerrecubierto, y
- aplicar al menos una segunda capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano precondensado sobre la al menos una primera capa de recubrimiento que presenta al menos un óxido metálico, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos,

en que el al menos un heteropolisiloxano presenta al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos.

5 **[0022]** Preferentemente, el pigmento metálico opcionalmente prerrecubierto tiene forma de laminillas.

[0023] Una variante preferida del procedimiento según la invención se indica en la reivindicación secundaria 13.

10 **[0024]** Además, la presente invención se refiere al uso de al menos un heteropolisiloxano precondensado para la mejora de las propiedades de utilización de los pigmentos metálicos que se eligen del grupo compuesto de la mejora de la estabilidad de los pigmentos metálicos, la mejora de la aplicabilidad y orientabilidad de los pigmentos metálicos en barnices líquidos o barnices en polvo, la reducción de la tendencia a la aglomeración de los pigmentos metálicos, la mejora de la orientación de los pigmentos metálicos en sistemas de barnices y combinaciones de las mismas, en que los pigmentos metálicos presentan al menos una primera capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico y en que el heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos.

15 **[0025]** Preferentemente, el heteropolisiloxano comprende al menos un aminosilano y al menos un alquilsilano. Además, se prefiere que el aminosilano y el alquilsilano se elijan según uno de los aspectos 9 a 19.

[0026] Además, la presente invención se refiere al uso de un pigmento metálico recubierto según la invención en un cosmético, un plástico o un agente de recubrimiento.

25 **[0027]** Además, la presente invención se refiere a un agente de recubrimiento que comprende pigmentos metálicos recubiertos según la invención.

[0028] Además, la presente invención se refiere a un objeto que presenta pigmentos metálicos según la invención o un agente de recubrimiento según la invención.

30 **[0029]** La presente invención de refiere a pigmentos metálicos con el recubrimiento mencionado anteriormente.

[0030] En este caso, se prefiere especialmente que el pigmento metálico con recubrimiento tenga forma de laminillas. Por ejemplo, el recubrimiento facilita o hace posible en primer lugar en muchos casos la orientación deseada en un agente de recubrimiento.

[0031] Mientras no se especifique lo contrario, el término "pigmento metálico con sustrato metálico", en el sentido de la presente invención, comprende partículas de contenido metálico esféricas o en forma de laminillas. Esto comprende especialmente partículas en las que hay al menos una capa metálica aplicada sobre un sustrato no metálico y partículas compuestas esencialmente, o preferentemente por completo, de al menos un metal o al menos una aleación metálica.

[0032] El término "pigmento de efecto metálico", en el sentido de la presente invención, designa partículas de contenido metálico en forma de laminillas. Las partículas de contenido metálico en forma de laminillas comprenden también partículas en forma de laminillas en las que hay al menos una capa metálica aplicada sobre un sustrato no metálico en forma de laminillas y partículas en forma de laminillas compuestas esencialmente, o preferentemente por completo, de al menos un metal o al menos una aleación metálica. Mientras no se especifique lo contrario, los términos "pigmento metálico" y "pigmento de efecto metálico", en la presente invención, comprenden también una pluralidad de pigmentos, especialmente en caso de que el tamaño asociado represente un tamaño estadístico que solo puede obtenerse en forma de promedio a partir de un mayor número de partículas. Mientras no se hagan indicaciones específicas sobre una determinación del promedio semejante, el tamaño medio correspondiente se refiere a la media aritmética de los tamaños en cuestión. El término "sustrato no metálico" comprende, en el sentido de la presente invención, por ejemplo, sustratos de polímero, sustratos de vidrio, por ejemplo, laminillas de vidrio, y sustratos solo de óxidos metálicos, por ejemplo, laminillas de óxido de silicio, laminillas de óxido de aluminio o laminillas de óxido de titanio. Como sustrato no metálico pueden usarse también laminillas de mica naturales o sintéticas. Sin embargo, se prefiere que los "pigmentos metálicos" y "pigmentos de efecto metálico" según la invención estén compuestos esencialmente, o preferentemente por completo, de metal o aleaciones metálicas.

[0033] Especialmente, en otras realizaciones se prefiere que el sustrato metálico tenga forma de laminillas. El término “núcleo metálico”, en el sentido de la presente invención, designa sustratos metálicos, los cuales están compuestos esencialmente, preferentemente por completo, de metal o aleaciones metálicas.

5 **[0034]** El término “en forma de laminillas”, en el sentido de la presente invención, indica que la partícula en cuestión tiene una dimensión considerablemente menor en comparación con las dos restantes. Esto quiere decir que, por ejemplo, la altura media de la partícula es al menos 10 veces menor que la anchura y longitud medias. La determinación de las dimensiones de los pigmentos se realiza mediante procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo, microscopía electrónica de barrido (MEB). Este tipo de pigmentos presenta propiedades especialmente
10 ventajosas y constituye el centro de atención de la presente invención. Por ejemplo, una conformación en forma de laminillas permite la reflexión orientada de una radiación electromagnética como la luz visible. De este modo pueden conseguirse a su vez efectos ópticos especiales. Una conformación plana lo más uniforme posible resulta ventajosa, por ejemplo, para conseguir una brillantez especialmente alta, ya que de este modo puede lograrse una reflexión de los pigmentos paralela en el espacio con poca dispersión.

15 **[0035]** En la mayoría de los pigmentos metálicos según la invención, lo más importante son especialmente los efectos ópticos y, por tanto, se prefieren pigmentos en forma de laminillas. Sin embargo, especialmente al usar pigmentos ferromagnéticos, pueden lograrse también efectos especiales, por ejemplo, mediante la aplicación de un campo magnético, con el que se induce un desplazamiento posterior y un enriquecimiento o empobrecimiento local
20 de los pigmentos en sectores parciales del barniz aplicado.

[0036] Sorprendentemente, se ha demostrado que, mediante la aplicación de al menos un heteropolisiloxano preconcondensado sobre la al menos una capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico, se aumenta entre otras cosas la estabilidad y especialmente la estabilidad a la gasificación de los
25 pigmentos así recubiertos.

[0037] Se piensa que se produce una reacción del heteropolisiloxano preconcondensado con el componente de óxido metálico del recubrimiento envolvente, a consecuencia de la cual el heteropolisiloxano queda anclado a la superficie. Este heteropolisiloxano fijado parece formar una capa protectora que compensa los puntos débiles de la
30 capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico situada debajo. Simultáneamente, el uso de un heteropolisiloxano preconcondensado permite un manejo extremadamente simple, en el que se aplica un producto definido sobre la superficie. Sorprendentemente, se ha demostrado que mediante el heteropolisiloxano preconcondensado puede aplicarse un recubrimiento extremadamente homogéneo. Por el contrario, se ha encontrado que el uso de silanos monoméricos directamente en presencia de los pigmentos metálicos que han de recubrirse
35 resulta en un recubrimiento no homogéneo de los pigmentos.

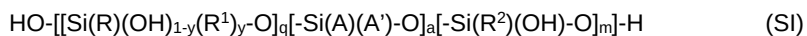
[0038] Con los pigmentos según la invención se ha observado, por ejemplo, mayor estabilidad química, mayor estabilidad a la oxidación y menor gasificación, en comparación con pigmentos en los que en lugar del heteropolisiloxano preconcondensado se usan silanos monoméricos para el recubrimiento. La mejora de la estabilidad
40 con respecto a la gasificación resultó ser especialmente elevada.

Heteropolisiloxano preconcondensado según la variante I

[0039] Los heteropolisiloxanos preconcondensados para usar según la invención pueden prepararse, por
45 ejemplo, mediante el mezclado de aminoalquilalcoxisilanos de la fórmula general (RI) con alquiltrialcoxisilanos y/o dialquildialcoxisilanos de las fórmulas generales (RII) y (RIII), la adición de agua a la mezcla, el ajuste del pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8, así como la eliminación del alcohol ya presente y/o producido en la reacción. Los heteropolisiloxanos preconcondensados no contienen esencialmente disolventes orgánicos. Los heteropolisiloxanos preconcondensados así preparados son disoluciones estables y claras, que tienen un punto de
50 inflamación notablemente superior a 80 °C y que tampoco al diluirlos con agua liberan esencialmente ningún alcohol por hidrólisis.

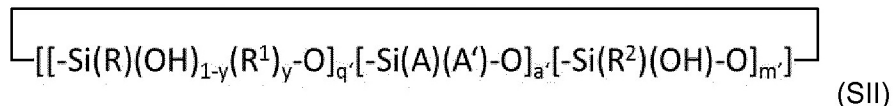
[0040] Por consiguiente, los heteropolisiloxanos para usar según la invención son preferentemente composiciones de base acuosa que contienen organopolisiloxanos, esencialmente sin disolventes orgánicos, con un
55 punto de inflamación notablemente superior a 80 °C y que no liberan esencialmente ningún alcohol por hidrólisis al diluirlos con agua.

[0041] Así pues, los heteropolisiloxanos preconcondensados para usar según la invención pueden contener, por ejemplo, cocondensados lineales de la fórmula (SI)

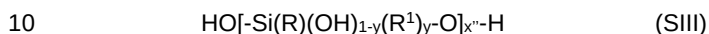


y/o cocondensados cíclicos de la fórmula (SII)

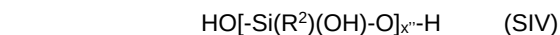
5



y/o condensados lineales de la fórmula (SIII)

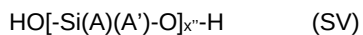


y/o condensados lineales de la fórmula (SIV)

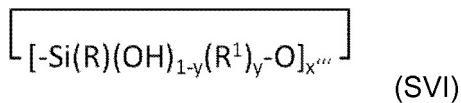


15

y/o condensados lineales de la fórmula (SV)

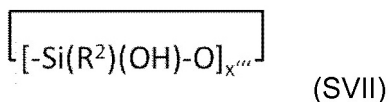


20 y/o condensados cíclicos de la fórmula (SVI)

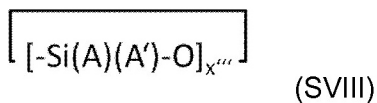


y/o condensados cíclicos de la fórmula (SVII)

25

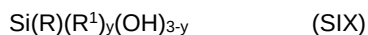


y/o condensados cíclicos de la fórmula (SVIII)



30

y/o silanoles de la fórmula (SIX)



35

y/o silanoles de la fórmula (SX)



40 y/o silanoles de la fórmula (SXI)



en que las fórmulas anteriores no predeterminan ningún orden de los componentes de silano individuales dentro de los polisiloxanos respectivos,

en que los restos R se eligen independientemente entre sí entre grupos orgánicos aminofuncionales de la fórmula 5 (SXII)



10 en la que $0 \leq b \leq 3$, $0 \leq d \leq 3$, $0 \leq i \leq 3$, $0 \leq f \leq 1$, $0 \leq g \leq 1$, $0 \leq h \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq e \leq 1$, $b + d + i \neq 0$, si $b = 0$, $c = 0$, si $d = 0$, $e = 0$, si $i = 0$, $e = 0$, si $d = i = 0$, $c = 0$ y Z es un resto ácido inorgánico u orgánico monovalente que, por ejemplo, se elige del grupo compuesto de cloruro, nitrato, formiato y acetato,

en que los restos R^1 se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de metilo y etilo,
los restos R^2 se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo lineales, cíclicos y
15 ramificados con 1 a 8 átomos de C,
los restos A se eligen independiente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo sin ramificar y ramificados con 1 a 3 átomos de C,
los restos A' se eligen independiente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo sin ramificar y ramificados con 1 a 3 átomos de C,

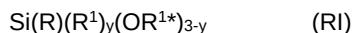
20 en cada caso independientemente entre sí, $0 \leq y \leq 1$ y
 $q + a + m$, $q' + a' + m'$, x'' y x''' presentan respectivamente un valor promedio de al menos 4; en este caso las x'' y las x''' de las fórmulas (SIII), (SIV), (SV), (SVI), (SVII) y (SVIII) se consideran respectivamente de forma individual; preferentemente la relación M/Q está entre 0 y 2, con mayor preferencia entre 0,1 y 2, en que Q es la suma de las cantidades molares de los silanos con contenido amino según la fórmula (SIX) y los componentes de silano

25 correspondientes contenidos en los condensados,
M es la suma de las cantidades molares de M^1 y M^2 ,
 M^1 es la suma de las cantidades molares de los silanos según la fórmula (SX) y los componentes de silano correspondientes contenidos en los condensados,
 M^2 es la suma de las cantidades molares de los silanos según la fórmula (SXI) y los componentes de silano
30 correspondientes contenidos en los condensados. Como ya se ha señalado anteriormente, las estructuras mencionadas anteriormente no predeterminan el orden de los componentes de silano contenidos en ellas. Así pues, los polisiloxanos usados según la invención anteriores no se limitan especialmente solo a los polímeros de bloques correspondientes. Los valores promedio de $q + a + m$, $q' + a' + m'$, x'' y x''' resultan de la media aritmética de los compuestos correspondientes.

35 **[0042]** En otras realizaciones se prefiere que M^2/M^1 sea menor que 0,1, con mayor preferencia que sea 0.

[0043] Además, los heteropolisiloxanos precondensados para usar según la invención pueden obtenerse, por ejemplo, mediante

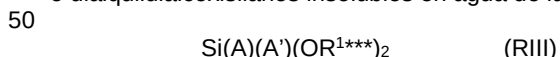
40 - el mezclado de aminoalquilcoxisilanos solubles en agua de la fórmula general (RI)



45 con alquiltrialcoxisilanos insolubles en agua de la fórmula general (RII)



o dialquildialcoxisilanos insolubles en agua de la fórmula general (RIII)



o mezclas de alquiltrialcoxisilanos y dialquildialcoxisilanos insolubles en agua de las fórmulas generales (RII) y (RIII),

55 en que los restos R se eligen independientemente entre sí entre grupos orgánicos aminofuncionales según la fórmula (RIV)



en la que $0 \leq b \leq 3$, $0 \leq d \leq 3$, $0 \leq i \leq 3$, $0 \leq f \leq 1$, $0 \leq g \leq 1$, $0 \leq h \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq e \leq 1$, $b + d + i \neq 0$, si $b = 0$, $c = 0$, si $d = 0$, $e = 0$, si $i = 0$, $e = 0$, si $d = i = 0$, $c = 0$ y Z es un resto ácido inorgánico u orgánico monovalente,

los restos R^1 , R^{1*} , R^{1**} y R^{1***} se eligen en cada caso independientemente entre sí del grupo compuesto de metilo y etilo,

los restos R^2 se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo lineales, cíclicos y ramificados con 1 a 8 átomos de C,

los restos A se eligen independiente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo sin ramificar y ramificados con 1 a 3 átomos de C,

los restos A' se eligen independiente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo sin ramificar y ramificados con 1 a 3 átomos de C,

en cada caso independientemente entre sí, $0 \leq y \leq 1$,

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

en que Q es la suma de las cantidades molares de los aminoalquilalcoxisilanos de la fórmula general (RI) y M es la

suma de las cantidades molares de los alquiltrialcoxisilanos de la fórmula general (RII) y de los dialquildialcoxisilanos de la fórmula general (RIII),

- la adición de agua a la mezcla,

- el ajuste del pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8 y

- la eliminación del alcohol ya presente y/o producido en la reacción.

[0044] El término "soluble en agua", en el sentido de la presente invención, significa preferentemente que, a 20 °C y un pH de 7, puede disolverse en agua al menos 1 g/l del compuesto en cuestión. El término "insoluble en agua", en el sentido de la presente invención, significa preferentemente que, a 20 °C y un pH de 7, no puede disolverse en agua más de 1 g/l del compuesto en cuestión.

[0045] En ello, como componentes de partida insolubles en agua se usan preferentemente mezclas de alquiltrialcoxisilanos de la fórmula general (RII) y dialquildialcoxisilanos de la fórmula general (RIII), que se preparan por esterificación simultánea de los correspondientes tri y diclorosilanos de las fórmulas generales (RV) y (RVI)



en que los restos R^2 se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo lineales, cíclicos y ramificados con 1 a 8 átomos de C,

los restos A se eligen independiente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo sin ramificar y ramificados con 1 a 3 átomos de C y

los restos A' se eligen independiente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo sin ramificar y ramificados con 1 a 3 átomos de C,

con metanol o etanol. Las mezclas en sí mismas pueden obtenerse también a partir de los componentes individuales puros, los alquiltrialcoxisilanos y los dialquildialcoxisilanos de las fórmulas generales (RII) y (RIII), por mezclado.

[0046] Por lo demás, se refiere al documento EP 0716128 A2, cuyo contenido se incorpora en este documento por referencia.

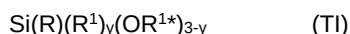
Heteropolisiloxanos precondensados según la variante II

[0047] Los heteropolisiloxanos precondensados para usar según la invención de base acuosa pueden obtenerse también mediante el mezclado de organosilanos insolubles en agua de la fórmula general (TII) con organosilanos solubles en agua de la fórmula general (TI) en una relación molar entre M, es decir, referida a los organotrialcoxisilanos insolubles en agua, y Q, es decir, referida a los aminoalquilalcoxisilanos solubles, de $0 < M/Q \leq 2$, la adición de agua a la mezcla, el ajuste el pH de la mezcla a un valor de entre 1 y 8, así como la separación por destilación del alcohol ya presente o producido en la reacción. Preferentemente, durante la separación por destilación del alcohol se añade agua en la medida en que se elimina alcohol o mezcla de alcohol y agua del medio de reacción. Para ajustar el pH son especialmente adecuados ácidos monobásicos. Los heteropolisiloxanos precondensados así preparados no liberan tampoco ningún alcohol más por hidrólisis al diluirlos con agua y presentan un punto de inflamación notablemente superior a 70 °C.

[0048] También pueden usarse según la invención heteropolisiloxanos precondensados de base acuosa que esencialmente no contienen disolventes orgánicos, tienen un punto de inflamación de más de 70 °C, al diluirlos con agua no liberan esencialmente ningún alcohol por hidrólisis, en que el contenido de alcohol en las composiciones es inferior al 5 % en peso, y pueden obtenerse mediante

5

- el mezclado de Q mol de aminoalquilcoxisilanos solubles en agua de la fórmula general (TI)

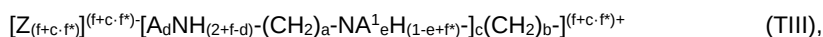


10 con M mol de alquilcoxisilanos insolubles en agua de la fórmula general (TII)



en que los restos R se eligen independientemente entre sí entre grupos orgánicos aminofuncionales de la fórmula general (TIII)

15



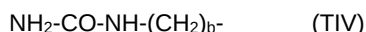
en la que $1 \leq a \leq 6$, $1 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 2$, $0 \leq e \leq 1$, $0 \leq f \leq 1$ y $0 \leq f^* \leq 1$,

20 los restos A y A¹ se eligen en cada caso independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos bencilo y grupos vinilo, N simboliza un átomo de nitrógeno y Z es un resto ácido inorgánico u orgánico monovalente,

los restos R¹, R^{1*} y R^{1**} se eligen en cada caso independientemente entre sí del grupo compuesto de metilo y etilo y los restos R² se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo lineales, cíclicos y

25

ramificados con 1 a 6 átomos de C y grupos ureidoalquilo de la fórmula (TIV)



en la que $1 \leq b \leq 6$,

30

en cada caso independientemente entre sí, $0 \leq y \leq 1$,

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

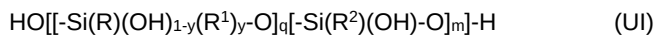
- la adición de agua a la mezcla,

35

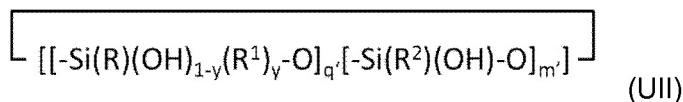
- el ajuste del pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8 y

- la eliminación del alcohol ya presente y/o producido en la reacción.

40 **[0049]** Así pues, los heteropolisiloxanos precondensados para usar según la invención pueden contener, por ejemplo, cocondensados lineales de la fórmula (UI)

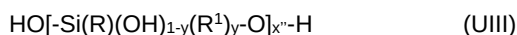


45 y/o cocondensados cíclicos de la fórmula (UII)



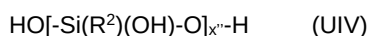
y/o condensados lineales de la fórmula (UIII)

50

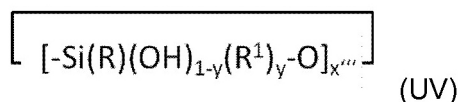


y/o condensados lineales de la fórmula (UIV)

55

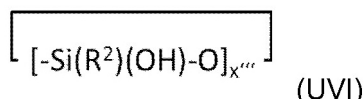


y/o condensados cíclicos de la fórmula (UV)

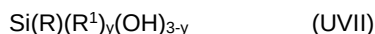


5

y/o condensados cíclicos de la fórmula (UVI)



10 y/o silanoles de la fórmula (UVII)



y/o silanoles de la fórmula (UVIII)

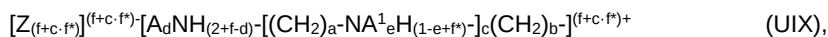
15



en que las fórmulas anteriores no predeterminan ningún orden de los componentes de silano individuales dentro de los polisiloxanos respectivos,

20

en que los restos R se eligen independientemente entre sí entre grupos orgánicos aminofuncionales de la fórmula (UIX)



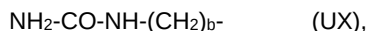
25

en la que $1 \leq a \leq 6$, $1 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 2$, $0 \leq e \leq 1$, $0 \leq f \leq 1$ y $0 \leq f^* \leq 1$, los restos A y A¹ se eligen en cada caso independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos bencilo y grupos vinilbencilo, N es un átomo de nitrógeno y Z un resto ácido inorgánico u orgánico monovalente, que se elige, por ejemplo, del grupo compuesto de Cl⁻, NO₃⁻, HCOO⁻ y CH₃COO⁻,

30

en que los restos R¹ se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de metilo y etilo y los restos R² se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo lineales, cíclicos y ramificados con 1 a 6 átomos de C y grupos ureidoalquilo de la fórmula (UX)

35



con $1 \leq b \leq 6$,

en cada caso independientemente entre sí, $0 \leq y \leq 1$, y

40

$q + m$, $q' + m'$, x'' y x''' presentan respectivamente un valor promedio en el intervalo de 2 a 20; en este caso las x'' y las x''' de las fórmulas (UIII), (UIV), (UV) y (UVI) se consideran respectivamente de forma individual; preferentemente la relación M/Q está entre 0 y 2, en que Q es la suma de las cantidades molares de los silanos con contenido amino según la fórmula (UVII) y los componentes de silano correspondientes contenidos en los condensados,

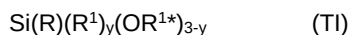
45

M es la suma de las cantidades molares de los silanos según la fórmula (UVIII) y los componentes de silano correspondientes contenidos en los condensados. Como ya se ha señalado anteriormente, las estructuras mencionadas anteriormente no predeterminan el orden de los componentes de silano contenidos en ellas. Así pues, los polisiloxanos usados según la invención anteriores no se limitan especialmente solo a los polímeros de bloques correspondientes. Los valores promedio de $q + m$, $q' + m'$, x'' y x''' resultan de la media aritmética de los compuestos correspondientes.

50

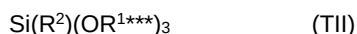
[0050] Además, los heteropolisiloxanos preconcondensados para usar según la invención pueden obtenerse, por ejemplo, mediante

- el mezclado de Q mol de aminoalquilcoxisilanos solubles en agua de la fórmula (TI)

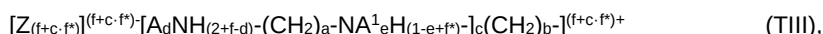


5

con M mol de alquilcoxisilanos insolubles en agua de la fórmula (TII)



10 en que los restos R se eligen independientemente entre sí entre grupos orgánicos aminofuncionales de la fórmula (TIII)



15 en la que $1 \leq a \leq 6$, $1 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 2$, $0 \leq e \leq 1$, $0 \leq f \leq 1$ y $0 \leq f^* \leq 1$,

A y A^1 representan un resto bencilo o vinibencilo,

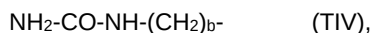
N simboliza un átomo de nitrógeno,

Z es un resto ácido inorgánico u orgánico monovalente, que se elige, por ejemplo, del grupo compuesto de Cl^- , NO_3^- , HCOO^- y CH_3COO^- ,

20

los restos R^1 , R^{1*} y R^{1**} se eligen en cada caso independientemente entre sí del grupo compuesto de metilo y etilo, los restos R^2 se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo lineales, cíclicos y ramificados con 1 a 6 átomos de C y grupos ureidoalquilo de la fórmula (TIV)

25



con $1 \leq b \leq 6$,

y en cada caso independientemente entre sí, $0 \leq y \leq 1$,

30

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

- la adición de agua a la mezcla,

- el ajuste del pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8 y

- la eliminación del alcohol ya presente y/o producido en la reacción.

35

[0051] Por lo demás, se refiere al documento EP 0716127 B1, cuyo contenido se incorpora en este documento por referencia.

[0052]

Los heteropolisiloxanos preferidos pueden obtenerse de Evonik Industries AG, 45128 Essen, Alemania, con los nombres comerciales Dynasylan Hydrosil 2627, Dynasylan Hydrosil 2776, Dynasylan Hydrosil 2909, Dynasylan 1146 y Dynasylan Hydrosil 2907. Los heteropolisiloxanos de base acuosa especialmente preferidos son Dynasylan Hydrosil 2627, Dynasylan Hydrosil 2776, Dynasylan Hydrosil 2907 y Dynasylan Hydrosil 2909.

[0053]

Según una variante preferida de la invención, el heteropolisiloxano precondensado se elige del grupo compuesto de Dynasylan Hydrosil 2627, Dynasylan Hydrosil 2776, Dynasylan Hydrosil 2909, Dynasylan 1146, Dynasylan Hydrosil 2907 y mezclas de los mismos.

[0054]

Los heteropolisiloxanos presentan preferentemente un peso molecular medio de al menos 500 g/mol, con preferencia especial de al menos 750 g/mol y con preferencia muy especial de al menos 1.000 g/mol. El peso molecular medio puede determinarse, por ejemplo, por procedimientos de espectroscopía de RMN como RMN ^{29}Si , dado el caso en combinación con RMN ^1H . Una descripción de este tipo de procedimientos se encuentra, por ejemplo, en publicaciones como "Organofunctional alkoxysilanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability", Journal of Organometallic Chemistry 625 (2001) 208-216.

[0055]

Además, sorprendentemente se ha demostrado que los pigmentos metálicos recubiertos según la invención presentan una aglomeración significativamente reducida, en comparación con los pigmentos recubiertos de manera convencional. Además del manejo, procesamiento y uso simplificados de los pigmentos según la invención en forma altamente concentrada, como en forma de pasta, sorprendentemente, esto tiene también un efecto significativo sobre las propiedades de los pigmentos en forma de preparado seco. Así pues, con los

pigmentos según la invención es posible incluso obtener pigmentos PVD en forma de polvo de la manera más sencilla, sin que haya que asumir mermas de calidad significativas en los pigmentos PVD con respecto a su aglomeración, y a consecuencia de esta, en las propiedades ópticas.

5 **[0056]** La posibilidad de poder procesar pigmentos de alta calidad, aunque delicados, como especialmente los pigmentos PVD, en forma altamente concentrada sin riesgo de mermas de calidad importantes conlleva varias ventajas. Por ejemplo, se simplifica el manejo de los pigmentos y se amplían enormemente sus posibilidades de utilización. También se simplifica la purificación de los pigmentos y se garantiza una alta calidad constante para el usuario final con menores exigencias para el transporte, el almacenamiento y el procesamiento.

10

[0057] La posibilidad de una concentración significativa de los pigmentos PVD e incluso su desecación permite un manejo totalmente nuevo de dichos pigmentos. Por ejemplo, los correspondientes pigmentos pueden filtrarse mediante etapas de proceso sencillas sin pérdidas de calidad evidentes previamente a otras etapas de procesamiento. Por ejemplo, después de eliminar completamente el disolvente, los pigmentos pueden emplearse directamente en utilizaciones de barnices sin disolventes. Por ejemplo, a consecuencia de las posibilidades de separación del disolvente, el transporte y el almacenamiento se simplifican enormemente. Por ejemplo, se presentan nuevas posibilidades de modificación como, por ejemplo, una modificación de los pigmentos en una reacción en fase gaseosa. Por ejemplo, la presente invención permite el uso de los pigmentos en sistemas sin disolventes, como barnices en polvo o plásticos, o en sistemas en los que los disolventes pueden causar problemas, como barnices UV y tintas de impresión. Por ejemplo, pueden eliminarse fácilmente componentes que tendrían tendencia a la migración en el producto. Esto simplifica o hace posible en primer lugar el uso de pigmentos en el sector alimentario. Por ejemplo, se simplifica enormemente el paso a otro disolvente, es decir, un cambio de disolvente.

[0058] Además, sorprendentemente se ha demostrado en los pigmentos según la invención una buena aplicabilidad, muy buena cubrición y resistencia a la abrasión al usarlos en un barniz en polvo. Así, por ejemplo, en la aplicación de un barniz en polvo de pigmentos de aluminio según la invención, se ha demostrado una aplicabilidad claramente mejorada en comparación con pigmentos de aluminio análogos sin heteropolisiloxano. El recubrimiento para aplicar según la invención ha resultado especialmente ventajoso para el recubrimiento de pigmentos ferromagnéticos, los cuales además pueden orientarse especialmente bien durante o después de la aplicación del barniz en polvo.

[0059] Los pigmentos ferromagnéticos se desvían, por ejemplo, durante su aplicación, mediante un campo magnético, por ejemplo, de un imán colocado, por ejemplo, fijado, en la parte posterior del material que ha de recubrirse, de manera que en ciertos puntos se produce una acumulación de pigmentos ferromagnéticos y en otros puntos una carencia. Además, por ejemplo, es posible influir en la orientación de los pigmentos después de su aplicación mediante un campo magnético, gracias a lo cual pueden conseguirse efectos ópticos especiales. Por lo tanto, al usar pigmentos ferromagnéticos según la invención pueden lograrse efectos ópticos especiales de manera reproducible.

40 **[0060]** En una variante según la invención, en la que el imán permanece colocado en el material que ha de recubrirse mientras el agente de recubrimiento, por ejemplo, un barniz, se endurece, por ejemplo, en un horno, es posible ahora generar un aspecto que no puede lograrse con otra estructura bicapa, por ejemplo, con una capa de óxido metálico y una capa de acrilato colocada sobre la anterior.

45 **[0061]** Sorprendentemente, en una segunda variante según la invención, en la que el imán se retira antes del endurecimiento del agente de recubrimiento, se ha demostrado que los pigmentos con una capa de óxido metálico y una modificación con heteropolisiloxano producen un tacto especial. Este tacto es similar a la escritura braille. Por el contrario, este tacto no ha podido observarse al usar pigmentos ferromagnéticos con otra estructura bicapa, por ejemplo, con una capa de óxido metálico y una capa de acrilato colocada sobre la anterior, aplicados en las mismas condiciones.

[0062] El recubrimiento que comprende dos capas para aplicar según la invención ha resultado especialmente ventajoso para el recubrimiento de pigmentos ferromagnéticos, los cuales además pueden orientarse durante o después de la aplicación del barniz en polvo, preferentemente bajo la influencia de un campo magnético.

55

[0063] Una característica para la caracterización de los pigmentos según la invención, sus núcleos metálicos o sustratos metálicos, es el tamaño de los pigmentos. Este se indica normalmente mediante los valores D. En ello, la cifra dada indica qué % de las partículas se encuentran por debajo de un tamaño indicado en una distribución volumétrica del tamaño de partículas. Por ejemplo, el valor D₅₀ indica por debajo de qué tamaño está el 50 % de las

partículas. Las mediciones se realizan, por ejemplo, mediante granulometría láser, con el empleo de un analizador del tamaño de partículas de Quantachrome (aparato: Cilas 1064). La medición se realiza en este caso según las indicaciones del fabricante. Para ello, se dispersan 1,5 g del material de recubrimiento en forma de polvo o una pasta con un contenido de sólidos de 1,5 g en aproximadamente 100 ml de etanol, la mezcla se trata durante 300 segundos en un baño de ultrasonidos (aparato: Sonorex IK 52, de Bandelin) y a continuación se añade con una pipeta Pasteur a la celda de preparación de las muestras del aparato de medida, en el que se mide varias veces. A partir de los resultados de medida individuales se obtienen los valores medios resultantes. En ello, la evaluación de las señales de dispersión de la luz se realiza por el método de Fraunhofer.

10 **[0064]** Los pigmentos metálicos según la invención, especialmente los pigmentos de efecto metálico presentan preferentemente un diámetro medio del pigmento (valor D_{50}) en el intervalo de 2 a 66 μm , preferentemente en el intervalo de 4 a 50 μm , aún con mayor preferencia en el intervalo de 8 a 47 μm .

15 **[0065]** Además, el valor D_{90} se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 a 81 μm , con mayor preferencia en el intervalo de 16 a 80 μm y aún con mayor preferencia en el intervalo de 21 a 79 μm .

[0066] Además, se prefiere adicionalmente que el valor D_{10} esté en el intervalo de 0,5 a 34 μm , con mayor preferencia en el intervalo de 1 a 29 μm y aún con mayor preferencia en el intervalo de 2 a 27 μm .

20 **[0067]** En las realizaciones de la invención se prefiere especialmente que el valor D_{50} esté en el intervalo de 2 a 66 μm , el valor D_{90} en el intervalo de 10 a 81 μm y el valor D_{10} en el intervalo de 0,5 a 34 μm . Preferentemente, el valor D_{50} está en el intervalo de 4 a 50 μm , el valor D_{90} en el intervalo de 16 a 80 μm y el valor D_{10} en el intervalo de 1 a 29 μm .

25 **[0068]** Otra característica para la caracterización de los pigmentos metálicos según la invención, preferentemente pigmentos de efecto metálico, es la amplitud ΔD , que se define de la manera siguiente

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

30 **[0069]** Preferentemente, los pigmentos metálicos según la invención, especialmente los pigmentos de efecto metálico, presentan una amplitud en el intervalo de 0,6 a 2,1, preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,9 y con mayor preferencia en el intervalo de 0,75 a 1,7.

35 **[0070]** Además, los pigmentos de efecto metálico recubiertos según la invención, preferentemente pigmentos de efecto metálico, se caracterizan preferentemente por un grosor medio (valor h_{50}) determinado. El grosor medio indica el valor para el que el 50 % de los pigmentos metálicos en una distribución de frecuencias acumuladas, que también se denomina curva de pasos acumulados, tiene el grosor indicado o menor, en lo que se miden al menos 100 pigmentos, por ejemplo, 100 pigmentos.

40 **[0071]** La preparación y la medición de los pigmentos para determinar la distribución de grosores se realiza según el procedimiento descrito en el documento EP 1613702 B1 ([0125]-[0126]). Se cuentan solamente pigmentos con un ángulo acimutal menor de 10 °. La determinación de los valores característicos pertinentes de la curva de pasos acumulados puede realizarse, por ejemplo, mediante un programa estándar como Excel (función de cuantiles).

45 **[0072]** En caso de que el procedimiento mencionado anteriormente para la preparación de los pigmentos no sea utilizable, puede realizarse alternativamente una preparación en el barniz. En ello, debe tenerse cuidado de conseguir la mejor orientación posible de las laminillas en el medio de utilización. A continuación, el barniz endurecido se pule y se observa la sección transversal con el MEB. Para el recuento se eligen solamente las 50 partículas que presentan una buena orientación.

[0073] Así pues, en los pigmentos de efecto metálico recubiertos según la invención, se prefiere que el valor h_{50} esté en el intervalo de 15 nm a 2 μm , preferentemente en el intervalo de 20 nm a 1,5 μm . En otras realizaciones se prefiere especialmente que los pigmentos de efecto metálico recubiertos según la invención presenten un valor h_{50} en el intervalo de 20 nm a 370 nm, con mayor preferencia en el intervalo de 20 nm a 240 nm, con preferencia especial en el intervalo de 15 a 80 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 20 a 50 nm.

[0074] Para la caracterización de los pigmentos de efecto metálico especialmente preferidos según la invención puede servir, por ejemplo, la relación de aspecto. Esta resulta de la fórmula siguiente

$$\text{Relación de aspecto} = \frac{D_{\text{10}}}{h_{\text{10}}}$$

5 **[0075]** Así pues, en las realizaciones preferidas, los pigmentos de efecto metálico recubiertos según la invención se caracterizan por una relación de aspecto en el intervalo de 1.500:1 a 10:1, preferentemente en el intervalo de 1.200:1 a 15:1 y con mayor preferencia en el intervalo de 950:1 a 25:1.

10 **[0076]** Los sustratos metálicos son ventajosamente pigmentos de efecto metálico. Por el término "sustratos metálicos" se entienden, en el sentido de la presente invención, pigmentos de contenido metálico sin recubrir que como máximo presentan una delgada capa de oxidación. Preferentemente, en este caso son pigmentos metálicos compuestos esencialmente, preferentemente por completo, de al menos un metal o al menos una aleación metálica. Especialmente, los sustratos metálicos no son nanopartículas ni aglomerados de nanopartículas. Por el término "nanopartículas", en el sentido de la presente invención, se entienden partículas con un tamaño medio de partícula inferior a 400 nm. Preferentemente, los sustratos metálicos no son partículas con un tamaño medio inferior a 500 nm
15 o sus aglomerados. La determinación de partículas tan pequeñas se realiza, por ejemplo, mediante un aparato DelsaNano C de Beckman Coulter, según las indicaciones del fabricante.

20 **[0077]** En utilizaciones en las que se desean altos valores de brillo metálico sin importantes cambios de color por oxidación del sustrato metálico, se prefiere que el metal del sustrato metálico usado según la invención esté presente en su mayor parte en forma de metal elemental, por lo tanto, en forma no oxidada. Por consiguiente, en otras realizaciones, el contenido de oxígeno del metal del sustrato metálico no es superior al 15 % en peso, preferentemente no superior al 12 % en peso, con mayor preferencia no superior al 8 % en peso, aún con mayor preferencia no superior al 5 % en peso y con la mayor preferencia no superior al 3 % en peso, en cada caso con respecto al peso del metal del sustrato metálico.

25 **[0078]** Sin embargo, siempre que se deseen tonos de color específicos, estos pueden conseguirse sin pigmentos de color adicionales o como complemento de los pigmentos de color presentes mediante coloración a través de una oxidación selectiva de los pigmentos metálicos con la creación de una capa de óxido colorante.

30 **[0079]** Los pigmentos metálicos según la invención comprenden el sustrato metálico y al menos una capa de recubrimiento envolvente que presenta al menos un óxido metálico. Sobre esta primera capa de recubrimiento envolvente está aplicada la segunda capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano. La segunda capa de recubrimiento no puede ser envolvente o estar conformada como envolvente. Preferentemente, el sustrato metálico es un núcleo metálico.

35 **[0080]** Preferentemente, este núcleo metálico se compone en su mayor parte de un metal que se elige del grupo compuesto de aluminio, cobre, hierro, cinc, estaño, titanio, cromo, cobalto, plata, acero fino, níquel, antimonio, magnesio, circonio, silicio y boro, así como mezclas y aleaciones de los mismos. En el sentido de la presente invención, el término "metal" comprende también los semimetales silicio y boro, especialmente silicio, que se emplea
40 preferentemente como componente de aleaciones. Preferentemente, los metales mencionados anteriormente representan al menos el 95 % en peso del núcleo metálico, con respecto al peso del núcleo metálico sin oxígeno. Debido a que en la mayoría de los casos es difícil evitar una oxidación superficial, el contenido de oxígeno no se considera en el cálculo de la proporción de metal de los metales mencionados anteriormente.

45 **[0081]** Mientras no se especifique lo contrario, en la presente invención se prefiere especialmente que "esencialmente" signifique al menos el 95 %, preferentemente al menos el 99 %. Mientras se haga referencia a una característica del material como, por ejemplo, el contenido de un metal específico o la cantidad de un recubrimiento, en el presente documento se suponen % en peso.

50 **[0082]** En otras realizaciones se prefiere que el metal del sustrato metálico se componga en su mayor parte de un metal que se elige del grupo compuesto de aluminio, cobre, hierro, cinc, estaño, titanio, acero fino, así como mezclas y aleaciones de los mismos. Compuesto "en su mayor parte" de un metal X o una mezcla de los metales X a Z significa, en el sentido de la presente invención, que el metal X representa al menos el 60 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno o del núcleo metálico sin oxígeno. Preferentemente, el
55 metal del sustrato metálico o del núcleo metálico se compone en al menos el 95 % en peso, con mayor preferencia en al menos el 99 % en peso, del metal especificado o de los metales especificados, en cada caso con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno o del núcleo metálico sin oxígeno.

[0083] En otras realizaciones se prefiere que los datos de la presente invención mencionados anteriormente, así como los siguientes no se refieran al metal del sustrato metálico ni al peso del metal del sustrato metálico, sino al núcleo metálico y al peso del núcleo metálico.

5 **[0084]** En otras realizaciones se prefiere que el metal del sustrato metálico se componga en al menos el 95 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de un metal elegido del grupo compuesto de aluminio, hierro, cinc, estaño, plata, cobre, cromo, titanio y mezclas de los mismos

[0085] Las mezclas de metales preferidas son latón (bronce dorado), aleaciones de cinc-magnesio y acero.

10

[0086] Se prefieren especialmente núcleos metálicos compuestos en al menos el 95 % en peso, con respecto al peso del núcleo metálico sin oxígeno, de aluminio, hierro, cinc, acero, cobre o latón, con mayor preferencia de aluminio, cobre, hierro o latón.

15 **[0087]** Un grupo especialmente preferido de sustratos metálicos son sustratos no metálicos recubiertos de aluminio y núcleos metálicos elegidos entre pigmentos de aluminio. Se prefieren especialmente núcleos metálicos elegidos entre pigmentos de aluminio. Preferentemente, en otras realizaciones, el metal del sustrato metálico se compone en al menos el 95 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de aluminio. Además, en otras realizaciones se prefiere que la proporción de otros metales en el sustrato metálico sea inferior al 1 % en peso, con mayor preferencia inferior al 0,1 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno.

[0088] Otro grupo preferido de sustratos metálicos son sustratos metálicos con contenido de cobre. Estos presentan un contenido de cobre elemental de al menos el 50 % en peso, preferentemente de al menos el 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno. Se prefiere especialmente el empleo de núcleos metálicos con contenido de cobre. En el sentido de la invención, por el contenido de cobre elemental mencionado anteriormente se entiende también la proporción de cobre presente en una aleación. Se prefiere especialmente el empleo de pigmentos con contenido de cobre en forma de laminillas, denominados también en lo que sigue pigmentos de efecto de cobre.

30

[0089] Según otras realizaciones, se emplean pigmentos de cobre, especialmente pigmentos de efecto de cobre como sustratos metálicos. Los "pigmentos de cobre", en el sentido de la presente invención, presentan preferentemente un contenido de cobre elemental del 98 al 100 % en peso, con mayor preferencia del 99 al 99,999 % en peso, en cada caso con respecto al peso del metal del sustrato metálico. En otras realizaciones se prefiere especialmente que los pigmentos de cobre sean núcleos metálicos. Debe entenderse que el experto, en el dato 100 % en peso de cobre, también incluye los metales extraños habituales contenidos dado el caso en cantidades traza. El término "cantidades traza", en el sentido de la presente invención, designa cantidades no superiores al 0,01 % en peso, con respecto al peso total del metal.

40 **[0090]** Según otras realizaciones, en la presente invención se emplean como sustratos metálicos pigmentos de latón, especialmente pigmentos de latón en forma de laminillas, denominados también en lo que sigue pigmentos de efecto de latón. El término "pigmento de latón" designa, en el sentido de la presente invención, pigmentos metálicos en los que el metal se elige de una aleación compuesta al menos en su mayor parte de cinc y cobre. Este tipo de pigmentos se denominan también pigmentos de bronce dorado. Preferentemente, los pigmentos de latón empleados según la invención, especialmente pigmentos de efecto de latón, presentan un contenido de cobre del 70 hasta menos del 98 % en peso, con mayor preferencia del 75 al 90 % en peso, en cada caso con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno. Especialmente, en otras realizaciones se prefiere que los pigmentos de latón sean núcleos metálicos.

50 **[0091]** El cinc constituye junto con el cobre otro componente principal del metal de los pigmentos de latón, en que la cantidad total de cobre y cinc en otras realizaciones representa preferentemente al menos el 95 % en peso, con mayor preferencia al menos el 99 % en peso, aún con mayor preferencia al menos el 99,9 % en peso, en cada caso con respecto al peso del metal del sustrato metálico con contenido de cobre sin oxígeno.

55 **[0092]** Un objetivo especial de la presente invención se consigue mediante la combinación de un recubrimiento para aplicar según la invención con sustratos metálicos ferromagnéticos, especialmente núcleos metálicos ferromagnéticos.

[0093] Sorprendentemente, se demostró que el recubrimiento para aplicar según la invención ofrecía ventajas

especiales en su aplicación como barniz en polvo. Así pues, los pigmentos ferromagnéticos recubiertos correspondientemente mostraron, por ejemplo, una aplicabilidad especialmente buena, podían cubrirse por barnizado y eran resistentes a la abrasión después del endurecimiento del barniz. Una ventaja especial para la aplicabilidad ha resultado ser cuando el heteropolisiloxano precondensado es un componente de la capa de recubrimiento más exterior o representa la capa de recubrimiento más exterior.

[0094] Además, con los pigmentos ferromagnéticos recubiertos según la invención es posible conseguir un tacto especial mediante etapas de procedimiento específicas. Así, por ejemplo, al aplicar un barniz en polvo que contiene pigmentos ferromagnéticos, puede colocarse, por ejemplo, aplicarse un imán en la parte posterior del material por recubrir y volverlo a retirar antes del endurecimiento del barniz. De este modo, sorprendentemente, pueden lograrse imágenes con un tacto apreciable, en las que se observa una deformación de la superficie del barniz. De este modo, la imagen generada puede palparse manera similar a la escritura braille. Sin que pueda entenderse como una limitación de la invención, los pigmentos metálicos recubiertos según la invención parecen arrastrar cantidades apreciables de barniz, a consecuencia de lo cual se producen las correspondientes deformaciones. La mayor resistencia esperada en este caso explicaría la ligeramente reducida nitidez de las líneas de los pigmentos metálicos ferromagnéticos observada frecuentemente. Esto se observa especialmente cuando el heteropolisiloxano precondensado se encuentra en la superficie del recubrimiento y puede interactuar con el barniz. Por lo tanto, en otras realizaciones preferidas, el heteropolisiloxano precondensado representa la capa más exterior de los pigmentos metálicos según la invención.

[0095] En otras realizaciones especialmente preferidas, el metal del sustrato metálico, preferentemente del núcleo metálico, se compone en al menos el 60 % en peso, con respecto al peso del sustrato metálico sin oxígeno, de al menos un metal ferromagnético a temperatura ambiente (25 °C). Además de los metales ferromagnéticos que muestran características ferromagnéticas en su forma pura, como hierro, cobalto y níquel, pueden emplearse también aleaciones como aleaciones de AlNiCo, SmCo, Nd₂Fe₁₄B, Ni₈₀Fe₂₀ y NiFeCo. Sin embargo, se prefiere especialmente el uso de hierro, cobalto y/o níquel, especialmente de hierro. Un hierro especialmente ventajoso es el denominado hierro carbonílico. La preparación de pigmentos de efecto en forma de laminillas a partir de hierro carbonílico se describe en el documento EP 1251152 B1. Este se obtiene por la descomposición del pentacarbonilo de hierro y se caracteriza por su pureza especialmente alta y su gran ductilidad. Un aumento adicional de estas propiedades se consigue mediante una reducción adicional del hierro carbonílico. El procedimiento de una reducción semejante se da a conocer, por ejemplo, en el documento US 6645286 B2.

[0096] En realizaciones preferidas, el metal del sustrato metálico se compone en al menos el 50 %, con mayor preferencia en al menos el 60 %, con respecto al peso del metal del sustrato metálico, de hierro. Se prefiere especialmente que el sustrato metálico sea un núcleo metálico. En este caso, el hierro puede estar en forma elemental o también, por ejemplo, como óxido, en forma de una capa de óxido superficial. El término "metal elemental", en el sentido de la presente invención, significa que el metal en cuestión está en el estado de oxidación 0, es decir, no está oxidado ni reducido. En este caso, el metal elemental puede estar presente también como componente de una aleación. No se consideran los efectos, por ejemplo, a consecuencia de las diferentes electronegatividades de los distintos metales de una aleación.

[0097] Además, puede preferirse que el metal del sustrato metálico, preferentemente del núcleo metálico, se componga en al menos el 90 % en peso, preferentemente en al menos el 97 % en peso, con mayor preferencia en al menos el 99 % en peso y aún con mayor preferencia en al menos el 99,9 % en peso, en cada caso con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de un metal ferromagnético, especialmente hierro. En este caso, el hierro puede estar en forma elemental o también, por ejemplo, como óxido, en forma de una capa de óxido superficial. Por la elevada proporción de metal ferromagnético, pueden conseguirse también efectos considerables con campos magnéticos débiles o efectos de grandes contrastes con imanes potentes. Se prefiere especialmente que el núcleo metálico se componga totalmente de hierro, con solo cantidades traza de otros componentes. El término "cantidad traza" en el sentido de la invención designa cantidades de un total no superior al 0,01 % en peso, con respecto al metal.

[0098] En otras realizaciones de la invención, se prefiere emplear aleaciones específicas, especialmente aleaciones de acero, en que mediante la aleación selectiva de componentes pueden conseguirse propiedades específicas. Por ejemplo, con el empleo de cromo puede aumentarse la resistencia a la corrosión de pigmentos con contenido de hierro. Esto permite, por ejemplo, una reducción drástica de la oxidación de los pigmentos antes de la aplicación del recubrimiento según la invención. Sin embargo, a consecuencia de la menor proporción de metal ferromagnético, disminuye la intensidad del contraste al aplicar un campo magnético para una intensidad del campo magnético idéntica, de manera que este tipo de pigmentos son especialmente adecuados, por ejemplo, para motivos

de menor contraste, en los que se otorgue mayor valor, por ejemplo, a un brillo especialmente intenso de los pigmentos individuales. Los ejemplos especialmente preferidos de pigmentos de aleación correspondientes son los pigmentos de acero.

5 **[0099]** En otras realizaciones preferidas de la presente invención se usan núcleos metálicos con contenido de hierro. Los pigmentos con contenido de hierro, en el sentido de la presente invención, designan pigmentos que comprenden al menos el 60 % en peso de hierro, con respecto al peso del núcleo metálico sin oxígeno. En este caso se prefiere especialmente el uso de pigmentos de hierro o de pigmentos de acero ferromagnéticos. El término "pigmentos de hierro", en el sentido de la presente invención, significa que el núcleo metálico se compone de hierro
10 en al menos el 90 % en peso. Se prefiere especialmente que los pigmentos de hierro se compongan de hierro en al menos el 97 % en peso, con mayor preferencia en al menos el 99 % en peso, aún con mayor preferencia en al menos el 99,5 % en peso. El término "pigmento de acero", en el sentido de la presente invención, significa que el núcleo metálico se compone de hierro en al menos el 70 % en peso y de hierro, así como de los demás componentes cobalto, níquel y mezclas de los mismos en al menos el 80 % en peso, y comprende al menos dos,
15 preferentemente al menos tres metales como componentes de la aleación además del hierro, en una proporción superior al 1 % en peso. Los porcentajes en peso mencionados anteriormente se refieren en cada caso al peso del núcleo metálico sin oxígeno, el cual puede estar presente, por ejemplo, en forma de una capa de oxidación superficial. Algunos ejemplos de metales que pueden usarse como componentes de la aleación son wolframio, molibdeno, vanadio, cobalto, níquel, niobio, cromo, silicio, manganeso o mezclas de los mismos.

20 **[0100]** El término "ferromagnético", en el sentido de la presente invención, corresponde al término habitual para el experto. Algunos ejemplos de metales ferromagnéticos son hierro, cobalto y níquel. En este tipo de metales se forman dominios de Weiss, que influyen en las propiedades magnéticas de los materiales correspondientes. Los dominios de Weiss se caracterizan además por la temperatura de Curie, que describe la temperatura por encima de
25 la cual se pierden las propiedades ferromagnéticas. Se prefiere especialmente que los metales ferromagnéticos según la invención presenten una temperatura de Curie de al menos 100 °C, preferentemente de al menos 150 °C, aún con mayor preferencia de al menos 250 °C y aún con mayor preferencia de al menos 400 °C.

[0101] Otra característica de los metales ferromagnéticos es una alta permeabilidad relativa ($\mu_r \gg 1$). La
30 permeabilidad relativa depende por naturaleza de la intensidad del campo magnético empleado para la medición, por lo que se indican intervalos de este valor. En teoría, en este caso, mediante un aumento continuo del campo magnético aplicado se alcanza una magnetización de saturación, lo que resulta en una aproximación de la permeabilidad relativa a 1. Preferentemente, el límite superior de la permeabilidad relativa del metal en cuestión μ_r es > 75, con mayor preferencia > 150, aún con mayor preferencia > 250 y aún con mayor preferencia > 350, en cada
35 caso medida a 20 °C. La medición de la permeabilidad puede realizarse, por ejemplo, mediante la balanza de Gouy o mediante SQUID (acrónimo inglés de: dispositivos superconductores de interferencia cuántica).

[0102] Los pigmentos de hierro según la invención se caracterizan por un contenido muy elevado de hierro. Por ejemplo, se prefiere emplear un hierro muy puro que se produce por la descomposición de pentacarbonilo de
40 hierro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en forma de vapor en un dispositivo de descomposición de cavidades. Este presenta un contenido de hierro de aproximadamente el 97 % en peso y contiene aún aproximadamente el 1,5 % en peso de carbono y aproximadamente el 1 % en peso de oxígeno. Mediante una reducción adicional de este polvo de hierro pueden eliminarse más impurezas, de manera que se alcance un contenido de hierro de al menos el 99,5 % en peso. El uso de este tipo de pigmentos se prefiere especialmente, ya que este hierro de alta pureza presenta una elevada
45 ductilidad y, por tanto, es especialmente fácil de moler o conformar para obtener pigmentos de efecto de hierro de alta calidad.

[0103] Aunque los pigmentos de acero según la invención muestran típicamente una peor magnetización que los pigmentos de hierro según la invención, la adición de otros componentes a la aleación permite la creación a
50 medida de propiedades deseadas en el material, para satisfacer las exigencias deseadas. Se prefiere especialmente el uso de aleaciones de acero fino para conseguir una mayor estabilidad del sustrato metálico, preferentemente del núcleo metálico. Esto permite, por ejemplo, la simplificación del control del proceso, ya que el hierro puro en su forma finamente particulada es piróforo y tiende a autoinflamarse. Por estas razones, es necesaria una saturación de la superficie, por ejemplo, en forma de una oxidación superficial definida y/o deben satisfacerse altas exigencias
55 de seguridad técnica hasta la aplicación del recubrimiento para usar según la invención. Por lo tanto, el empleo de pigmentos de acero fino permite una puesta a disposición enormemente simplificada desde el punto de vista de la técnica de procedimiento de pigmentos con contenido de hierro con una capa de oxidación superficial reducida o incluso ausente. Se prefiere especialmente que los pigmentos de acero según la invención comprendan al menos el 7 % en peso, preferentemente al menos el 10 % en peso y con mayor preferencia al menos el 12 % en peso de

cromo, en cada caso con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno.

[0104] Además, los pigmentos de acero según la invención se caracterizan preferentemente porque no contienen más del 1,8 % en peso, con mayor preferencia no más del 1,5 % en peso de carbono, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno.

[0105] En general, los pigmentos metálicos en forma de laminillas, especialmente los expuestos explícitamente anteriormente, pueden obtenerse mediante distintos procedimientos habituales para el experto. Algunos ejemplos son la molienda de granalla metálica, especialmente granalla de aluminio, granalla con contenido de cobre y granalla ferromagnética, o la deposición de metal en fase de vapor, especialmente de aluminio, en un procedimiento PVD. Los dos procedimientos de preparación mencionados anteriormente no solo se diferencian en la calidad de los pigmentos que típicamente se alcanza o puede alcanzarse, sino también en las exigencias en relación con su procesamiento posterior, su manejo y sus propiedades específicas.

[0106] Un procedimiento muy extendido para la obtención de una amplia gama de pigmentos de efecto metálico con propiedades muy diferentes es la molienda de granalla metálica. En este caso, típicamente se pulveriza un metal líquido para la obtención de una fina granalla metálica. En la masa fundida de metal pueden alearse también distintos metales entre sí. Un ejemplo es la preparación de granalla de latón. A continuación, en su caso, la granalla obtenida se clasifica o se trata posteriormente antes de su molienda.

[0107] La molienda puede realizarse en húmedo o en seco. La elección de la variante de procedimiento correspondiente tiene lugar sobre la base, entre otras cosas, de las condiciones generales deseadas, los productos deseados y los reactantes empleados. Así, por ejemplo, la molienda en húmedo resulta ventajosa en cuanto a la seguridad y produce una conformación más uniforme y cuidadosa, incluso con parámetros de procedimiento menos optimizados. Por ejemplo, en la molienda de aluminio se prefiere típicamente la molienda en húmedo. Por el contrario, la molienda en seco ofrece un procesamiento simplificado ya que, por ejemplo, no tiene lugar un paso a otro disolvente. Se utiliza, por ejemplo, en la molienda de granalla de cobre o latón para obtener pigmentos de cobre o de latón en forma de laminillas. El término "molienda en húmedo" describe una molienda de los pigmentos en presencia de un disolvente.

[0108] Para la molienda, la granalla metálica se muele en molinos de bolas en varias etapas de molienda y distintas condiciones de molienda como, por ejemplo, el tamaño, el diámetro y la velocidad de giro del molino, el tamaño de las bolas o la duración de la molienda, con la adición de un lubricante como, por ejemplo, ácido esteárico u oleico, para evitar una soldadura en frío de las partículas metálicas, y con medios de molienda como, por ejemplo, bolas de acero. Los pigmentos metálicos en forma de laminillas se recogen en distintos recipientes después de la molienda y de su clasificación opcional y a continuación se homogeneizan o se mezclan.

[0109] Más información sobre un procedimiento de molienda que puede emplearse en este caso se encuentra en el documento WO 2009/152941 A2, a cuya divulgación en su totalidad se hace referencia en este documento.

[0110] Un objetivo especial de la presente invención se consigue mediante la combinación del recubrimiento para aplicar según la invención con pigmentos PVD y pigmentos de calidad especialmente alta obtenidos mediante molienda, los cuales se caracterizan por una conformación especialmente uniforme. Sorprendentemente, en este caso se ha observado que pueden usarse concentraciones de suspensiones de pigmentos considerablemente mayores sin que se produzcan notables aglomeraciones. Lo especialmente sorprendente es que con el recubrimiento según la invención puede obtenerse incluso un polvo sin la adición de aglutinantes.

[0111] Los pigmentos de efecto metálico preparados mediante molienda mencionados anteriormente pueden prepararse, por ejemplo, según los procedimientos descritos en los documentos US 2007/0199478 A1 o US 2010/0047199 A1.

[0112] Por lo tanto, según otra realización se usan como núcleos metálicos pigmentos metálicos obtenidos mediante molienda con un valor h_{50} en el intervalo de 20 a 100, un factor de forma de al menos 200 y una distribución relativa del grosor o valor Δh en el intervalo del 30 al 140 %. El valor Δh se calcula según la fórmula:

$$\Delta h = (h_{90} - h_{10})/h_{50} \quad (\text{VII})$$

[0113] La preparación de este tipo de pigmentos metálicos se describe en los documentos EP 1613702 B1,

EP 2102294 B1 y EP 2128203 A1.

[0114] Los pigmentos de efecto metálico PVD presentan una superficie totalmente plana y propiedades ópticas excelentes. Especialmente, la estructura de los pigmentos preparados mediante deposición física en fase vapor es prácticamente ideal para efectos ópticos. Las excelentes propiedades ópticas resultantes hacen estos pigmentos especialmente interesantes para utilizaciones de la máxima calidad.

[0115] Un problema de los pigmentos mencionados anteriormente, especialmente de los pigmentos PVD, era hasta ahora su fuerte tendencia a la aglomeración, que dificultaba la concentración y hacía imposible el secado, sin empeorar significativamente las propiedades ventajosas, especialmente las propiedades ópticas.

[0116] Con el uso de pigmentos metálicos obtenidos mediante molienda con un valor h_{50} en el intervalo de 20 a 100 nm, un factor de forma de al menos 200 y un valor Δh en el intervalo del 30 al 140 % o de pigmentos metálicos PVD como sustratos metálicos para los pigmentos de efecto metálico según la invención, se obtienen pigmentos de alto brillo para uso en pinturas, tintas de impresión, barnices y cosméticos. Tanto en los pigmentos metálicos obtenidos por molienda, como en los pigmentos PVD, se prefieren especialmente pigmentos de aluminio, cobre, latón (bronce dorado) y hierro, preferentemente pigmentos de aluminio.

[0117] En otras realizaciones se prefiere que tanto los pigmentos obtenidos mediante el procedimiento PVD como los obtenidos por molienda presenten un valor h_{50} en el intervalo de 20 a 100, un factor de forma de al menos 200 y un valor Δh en el intervalo del 20 hasta menos del 70 %, preferentemente del 25 al 65 %, aún con mayor preferencia del 30 al 60 %. Preferentemente, el valor h_{50} está en el intervalo de 23 a 50 nm, el factor de forma es de al menos 250 y el valor Δh está en el intervalo del 20 hasta menos del 70 %, preferentemente del 25 al 65 %, aún con mayor preferencia del 30 al 60 %. La preparación de este tipo de pigmentos de aluminio por molienda en húmedo se describe en el documento EP 2102294 B1.

[0118] La preparación de los pigmentos PVD comprende, por ejemplo, las etapas siguientes:

- a) vaporizar un material soporte, preferentemente movable, en una cámara de vacío mediante deposición física en fase de vapor (PVD) con al menos un metal M(A), con la formación de una capa A sobre el material soporte,
- b) opcionalmente, vaporizar la capa A en una cámara de vacío mediante deposición física en fase de vapor (PVD) con al menos un metal M(B), con la formación de una capa B,
- c) separar la capa metálica del material soporte,
- d) triturar la capa metálica para obtener pigmentos de efecto metálico,
- e) opcionalmente, transferir los pigmentos de efecto metálico a una dispersión o pasta.

[0119] Típicamente, los pigmentos de efecto metálico se encuentran después de su preparación en un disolvente orgánico. Antes de la aplicación del recubrimiento para usar según la invención, la proporción del disolvente orgánico en la dispersión de pigmentos de efecto metálico es preferentemente de al menos el 80 % en peso, con mayor preferencia de al menos el 85 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la dispersión.

[0120] En caso de que en lugar de metales homogéneos se vayan a depositar aleaciones sobre el material soporte, ello puede realizarse, por ejemplo, mediante un evaporador independiente, por ejemplo, por evaporación súbita o evaporación por salto de haz. La evaporación de una aleación preparada tiene la desventaja de que, a consecuencia de las distintas propiedades de los componentes de la aleación, el componente más volátil se evapora primeramente en mayor medida, con lo que no puede depositarse una aleación homogénea sobre el material soporte. Un recubrimiento uniforme se hace posible en primer lugar mediante procedimientos especiales como, por ejemplo, la pulverización catódica o el empleo de un haz de electrones.

[0121] Como material soporte se consideran especialmente películas de polímero, por ejemplo, de politereftalato, poli(tereftalatos de etileno) o cintas metálicas. Ha resultado especialmente ventajoso el empleo de películas de polímero. Según realizaciones preferidas, al material soporte movable se le añade una capa de separación ("Release Coat") que facilita o hace posible en primer lugar la separación o el despegue de la capa PVD vaporizada sobre este.

[0122] Como capa de separación, pueden usarse, por ejemplo, un barniz soluble en un disolvente como acetona o acetato de etilo o una sal soluble en agua.

[0123] El uso de películas de polímero o también las altas cantidades de energía necesarias para la

evaporación de los metales, por ejemplo, hacen que la preparación de pigmentos PVD sea costosa. Si se necesitan pigmentos de calidad especialmente elevada con un brillo extraordinario, en otras realizaciones se prefieren los pigmentos metálicos preparados mediante el procedimiento PVD. Si por el contrario se necesitan pigmentos de calidad muy elevada con brillo excelente y bajo coste, se prefieren los pigmentos metálicos preparados mediante molienda.

[0124] Los pigmentos metálicos de la presente invención se caracterizan por al menos una capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico y al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos, y en que el al menos un heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos. El heteropolisiloxano presenta al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de alquilsilano. En este caso, el heteropolisiloxano mencionado anteriormente se aplica en forma precondensada sobre la capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico.

[0125] En este caso se prefiere especialmente que la capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico no represente ningún producto de oxidación del pigmento metálico y sea de un grosor inferior a 40 nm, con mayor preferencia inferior a 30 nm, aún con mayor preferencia de al menos 25 nm. En ello, el grosor mínimo de la capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico es de al menos 5 nm, con mayor preferencia de al menos 10 nm, aún con mayor preferencia de al menos 15 nm. Ventajosamente, la capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico no representa ningún producto de oxidación del pigmento metálico. Así pues, la mayoría de los pigmentos metálicos presenta típicamente una capa superficial muy delgada de óxido metálico. Además, a través de una oxidación superficial selectiva puede inducirse un efecto especial, principalmente en cuanto al color; por ejemplo, véanse los documentos WO 1996/038505 A1 y WO 2012/130680 A1.

[0126] Entre el sustrato metálico y la combinación de capas de recubrimiento según la invención, los pigmentos pueden modificarse mediante otras capas de recubrimiento. Algunos ejemplos de tales recubrimientos son recubrimientos de polímero, recubrimientos compuestos esencialmente de un óxido metálico, especialmente óxido de silicio, recubrimientos inorgánicos/orgánicos o recubrimientos posteriores adecuados para pigmentos metálicos. Los recubrimientos de polímero adecuados para ello se dan a conocer, por ejemplo, en el documento WO 2008/095697. Los recubrimientos adecuados compuestos esencialmente de óxido metálico se dan a conocer, por ejemplo, en el documento WO 2005/118722 A1. Una descripción de capas mixtas inorgánicas/orgánicas especialmente adecuadas para los pigmentos según la invención y su preparación se encuentran, por ejemplo, en el documento WO 2007/017195. Algunos ejemplos de recubrimientos posteriores adecuados para pigmentos metálicos se dan a conocer, por ejemplo, en el documento WO 1999/057204.

[0127] En otras realizaciones se prefiere que los pigmentos según la invención no presenten ninguna capa de recubrimiento que contenga polímeros termosensibles o se componga de estos. El término "polímero termosensible" significa, en el sentido de la presente invención, que la solubilidad del polímero cambia enormemente en función de la temperatura. Los polímeros termosensibles se diferencian en polímeros LCST y polímeros UCST. En los polímeros LCST, el polímero se encuentra disuelto por debajo de la temperatura LCST. En los polímeros UCST, el polímero se encuentra disuelto por encima de la temperatura en cuestión.

[0128] En otras realizaciones se prefiere especialmente que los pigmentos según la invención no presenten ninguna capa de recubrimiento que esté compuesta totalmente, preferentemente esencialmente, de un polímero orgánico. Con mayor preferencia, los pigmentos según la invención no presentan en otras realizaciones ninguna capa de recubrimiento compuesta esencialmente de un polímero orgánico.

[0129] Preferentemente, la proporción del recubrimiento en los pigmentos metálicos recubiertos según la invención está en el intervalo del 2 al 30 % en peso, preferentemente en el intervalo del 3 al 27 % en peso, con mayor preferencia en el intervalo del 4 al 25 % en peso, en cada caso con respecto al peso del pigmento metálico recubierto.

[0130] Mientras no se especifique lo contrario, el término "capa de óxido metálico" u "óxido metálico" en el sentido de la invención comprende también formas oxidadas de los metales como hidróxidos y oxihidratos.

[0131] Según una variante preferida de la invención, los óxidos metálicos aplicados según la invención en la primera o como primera capa de recubrimiento se eligen esencialmente, preferentemente por completo, del grupo

compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de circonio, óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cromo, óxido de estaño, óxido de molibdeno, óxido de vanadio, sus oxihidratos, sus hidróxidos y mezclas de los mismos. Con preferencia especial, los óxidos metálicos para aplicar según la invención se eligen esencialmente, preferentemente por completo, del grupo compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio y mezclas de los mismos, en que los óxidos metálicos mencionados anteriormente comprenden también sus oxihidratos e hidróxidos. Especialmente, ha resultado ventajoso el uso de óxidos de silicio, como dióxido de silicio, hidróxido de silicio y/o oxihidrato de silicio.

[0132] En otras realizaciones preferidas, el núcleo metálico se compone esencialmente de aluminio y el pigmento metálico según la invención, especialmente un pigmento de efecto metálico, comprende al menos una capa de recubrimiento compuesta esencialmente de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio o sus mezclas.

[0133] En pigmentos en los que el efecto óptico no debe quedar afectado por efectos de interferencia a causa del recubrimiento, se prefiere el uso de óxidos metálicos de bajo índice de refracción. El término “de bajo índice de refracción”, en el sentido de la presente invención, significa que el índice de refracción no es superior a 1,7. En este caso, el dato se refiere al índice de refracción del óxido metálico en cuestión en forma macroscópica. Este puede determinarse mediante procedimientos habituales, por ejemplo, mediante un refractómetro. Por lo tanto, en otras realizaciones, los óxidos metálicos del recubrimiento se eligen del grupo de los óxidos metálicos de bajo índice de refracción en al menos el 95 % en peso, preferentemente en al menos el 99 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del recubrimiento. Con mayor preferencia, el recubrimiento contiene únicamente trazas de óxidos metálicos que no tienen un bajo índice de refracción, preferentemente menos del 10 % en peso. Un óxido metálico de bajo índice de refracción especialmente preferido es el óxido de silicio, que comprende dióxido de silicio, hidróxido de silicio y/o oxihidrato de silicio.

[0134] En el contexto de esta invención, por el término “compuesto esencialmente de óxido metálico” o, por ejemplo, por “compuesto esencialmente de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio o sus mezclas” se entiende que la capa se compone fundamentalmente, preferentemente en al menos el 90 % en peso, con mayor preferencia en al menos el 95 % en peso, aún con mayor preferencia en al menos el 99 % en peso, de óxido metálico o, por ejemplo, de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio o sus mezclas. Por ejemplo, las capas en cuestión, preparadas mediante el procedimiento sol-gel y sin calcinar, pueden contener todavía grupos alcoxi. Preferentemente, la al menos una capa de recubrimiento para aplicar según la invención que comprende al menos un óxido metálico es uno o más recubrimientos sin calcinar. “Sin calcinar”, en el sentido de la presente invención, significa que no se lleva a cabo ningún calentamiento para lograr una eliminación esencialmente por completo del agua presente en la capa aplicada por el procedimiento sol-gel. Esta puede llevarse a cabo, por ejemplo, por calentamiento por encima de 400 °C. De este modo pueden obtenerse pigmentos cuyo “contenido de agua” en la capa en cuestión es inferior al 3 % en peso.

[0135] En otras realizaciones, la al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico y sobre la que se aplica el al menos un heteropolisiloxano precondensado se compone esencialmente de un óxido metálico. Especialmente se prefiere típicamente que la capa de recubrimiento mencionada anteriormente se componga esencialmente de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio o sus mezclas.

[0136] En otras realizaciones, todas las capas de recubrimiento que se componen esencialmente de óxido metálico se componen esencialmente de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio o sus mezclas. De aquí se excluyen las capas de recubrimiento generadas a partir de una oxidación superficial del metal del sustrato metálico o del núcleo metálico.

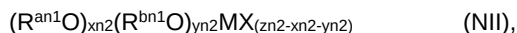
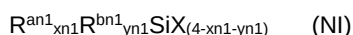
[0137] Típicamente, ha resultado ventajoso que el contenido de óxido metálico en el recubrimiento sea de al menos el 43 % en peso, preferentemente de al menos el 65 % en peso, aún con mayor preferencia de al menos el 82 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de todo el recubrimiento que comprende el óxido metálico y el heteropolisiloxano.

[0138] En este caso, la determinación de la proporción en peso del óxido metálico en el recubrimiento se realiza a través de la determinación de la cantidad total del metal oxidado contenido también en forma, por ejemplo, de hidróxidos, oxihidratos, etc., mediante procedimientos habituales para el experto. Algunos ejemplos de estos son espectroscopía de absorción atómica, análisis elemental, plasma de acoplamiento inductivo con espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES) y especialmente una combinación de estos procedimientos. El cálculo del valor se realiza a partir de la cantidad correspondiente de metal. Siempre que la determinación del metal exacto o de la

mezcla contenida en un óxido metálico no pueda realizarse mediante procedimientos habituales para el experto como, por ejemplo, XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X), se toma como referencia el óxido más oxidado del metal estable en condiciones normales. Las condiciones normales, en el sentido de la presente invención, son una temperatura de 0 °C y una presión de 1.013,25 hPa (1,01325 bar). Por ejemplo, para el óxido de silicio se toma SiO₂ como referencia.

[0139] Igualmente son adecuadas para el recubrimiento de los pigmentos según la invención capas mixtas inorgánicas/orgánicas. El término “capa mixta inorgánica/orgánica” o “capa mixta”, en el sentido de la presente invención, designa una capa que comprende componentes inorgánicos y orgánicos, caracterizada porque la capa mixta presenta al menos una red inorgánica que presenta uno o más componentes de óxidos inorgánicos y al menos un componente orgánico. El componente orgánico está unido al menos en parte con la red inorgánica mediante uniones covalentes. Algunos ejemplos de lo anterior son redes de óxido de silicio que presentan silanos organofuncionales como componentes. Además, en otras realizaciones se prefiere que el componente orgánico sea al menos en parte un oligómero y/o polímero orgánico, unido covalentemente al menos en parte con la red inorgánica a través de uno o más formadores de redes orgánicos.

[0140] Además, en otras realizaciones se prefiere que en la capa mixta mencionada anteriormente tenga lugar, al menos en parte, una unión covalente entre el componente de óxido inorgánico y el oligómero y/o polímero orgánico, al menos en parte, a través de uno o más formadores de redes orgánicos, los cuales presentan las fórmulas generales (NI) o (NII)



en que los restos X se eligen independientemente entre sí entre grupos hidrolizables, después de cuya hidrólisis puede formarse una unión covalente entre el formador de redes orgánico y la red inorgánica, los restos R^{an1} se eligen independientemente entre sí entre grupos orgánicos reactivos que pueden unirse covalentemente con el oligómero y/o polímero orgánico, los restos R^{bn1} se eligen independientemente entre sí entre grupos orgánicos que pueden unirse covalentemente con el oligómero y/o polímero orgánico, M se elige del grupo compuesto de Al, Zr y Ti, xn1 es un número entero de 1 a 3, yn1 es un número entero de 0 a (3 - xn1), zn2 es el número de oxidación formal de M, xn2 es un número entero de 1 a (zn2 - 1), yn2 es un número entero de 0 a (zn2 - 2) y xn2 + yn2 ≤ zn2 - 1.

[0141] En otras realizaciones, en los formadores de redes según las fórmulas (NI) y (NII), los restos X se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos halógeno, preferentemente Br, Cl e I, preferentemente Cl, el grupo hidroxilo y grupos alcoxi C1-C20 que también pueden presentar heteroátomos, preferentemente O, S y/o N en la cadena carbonada. Preferentemente, los restos X se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos halógeno, el grupo hidroxilo y grupos alcoxi C1-C4.

[0142] En otras realizaciones, los sustituyentes de R^{an1}, presentes en su caso, se eligen del grupo compuesto de grupos amino, hidroxilo, tiol, epoxi, acrilato, metacrilato, vinilo, alilo, alqueno, alquino, carboxi, carboxilanhídrido, isocianato, cianato, ureido y carbamato y mezclas de los mismos.

[0143] En otras realizaciones, los restos R^{bn1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de H-silano, alquil(C1-C40)silano, alqueno(C2-C40)silano, alquino(C2-C40)silano, aril(C6-C36)silano, aril(C6-C36)silano fluorado, aril(C6-C36)silano parcialmente fluorado, alquilaril(C7-C40)silano, arilalquil(C7-C40)silano, alquenoaril(C8-C40)silano, arilalqueno(C8-C40)silano, arilalquino(C8-C40)silano, alquinoaril(C8-C40)silano, cicloalquil(C5-C40)silano, alquilocicloalquil(C6-C40)silano y cicloalquilalquil(C6-C40)silano, en que los sustituyentes contenidos en su caso se eligen del grupo compuesto de grupos amino, hidroxilo, tiol, epoxi, acrilato, metacrilato, vinilo, alilo, alqueno, alquino, carboxi, carboxilanhídrido, isocianato, cianato, ureido, carbamato y éster, y los heteroátomos contenidos en su caso en las cadenas carbonadas y sistemas de anillos de carbono se eligen del grupo compuesto de O, N y S.

[0144] En otras realizaciones, el oligómero y/o polímero está formado por monómeros dotados de funcionalidades que se eligen del grupo compuesto de grupos amino, hidroxilo, tiol, epoxi, acrilato, metacrilato, vinilo,

alilo, alquenilo, alquinilo, carboxi, carboxilanhídrido, isocianato, cianato, ureido y carbamato y mezclas de los mismos.

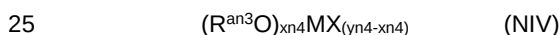
[0145] En otras realizaciones, el componente orgánico está formado por oligómeros y/o polímeros orgánicos reactivos que presentan grupos capaces de reaccionar que pueden unirse a la red inorgánica y/o al menos al grupo R^{an1} del formador de redes orgánico.

[0146] En otras realizaciones, el oligómero y/o polímero orgánico reactivo se elige del grupo compuesto de siliconas con silanol y/o metoxi en sus extremos, polietileniminas modificadas con trialcóxisilano, poliarilalquilsilsesquioxanos, polietilenoxidouretanos modificados con aminosilano y mezclas de los mismos.

[0147] En otras realizaciones, el oligómero y/o polímero orgánico reactivo se elige del grupo compuesto de poliácridatos, polimetacrilatos, poliéteres, poliésteres, poliaminas, poliamidas, polioles, poliuretanos y poliolefinas, en que estos oligómeros y/o polímeros presentan grupos funcionales reactivos que pueden unirse a la red inorgánica o a un formador de redes orgánico.

[0148] En otras realizaciones, el oligómero y/o polímero orgánico está unido covalentemente a través del grupo funcional R^{an1} de uno o más formadores de redes en la capa mixta inorgánica/orgánica.

[0149] En otras realizaciones, la capa mixta inorgánica/orgánica comprende al menos un modificador de redes orgánico según las fórmulas (NIII) o (NIV)



en que los restos X se eligen independientemente entre sí entre grupos hidrolizables, después de cuya hidrólisis puede formarse una unión covalente entre el formador de redes orgánico y la red inorgánica, los restos R^{an3} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos orgánicos no reactivos, M se elige del grupo compuesto de Al, Zr y Ti, $xn3$ es 1, 2 o 3, $yn4$ es el número de oxidación formal de M y $xn4$ es un número entero de 1 a ($yn4 - 1$)

[0150] En otras realizaciones, entre el sustrato metálico y la capa mixta inorgánica/orgánica hay colocada al menos una capa discreta esencialmente solo inorgánica, al menos una capa discreta de un polímero esencialmente solo orgánico o una combinación de tales capas.

[0151] En otras realizaciones, sobre la capa mixta inorgánica/orgánica hay colocada al menos una capa de recubrimiento discreta que representa una capa esencialmente solo inorgánica o se compone esencialmente un polímero orgánico.

[0152] En otras realizaciones, la al menos una capa discreta esencialmente solo inorgánica se compone de un óxido metálico de un elemento que se elige del grupo compuesto de silicio, titanio, aluminio, circonio, hierro, cobre, estaño, cobalto, cromo, cerio, cinc, antimonio, manganeso, níquel, itrio, molibdeno, vanadio, tántalo, wolframio y mezclas de los mismos, en que el óxido metálico mencionado anteriormente incluye también hidróxidos y oxihidratos.

[0153] En otras realizaciones, la al menos una capa individual de polímero esencialmente solo orgánica se elige del grupo compuesto de poliácridato, polimetacrilato, poliéter, poliéster, poliamina, poliamida, polirol, poliuretano, polifenolformaldehído, poliolefina y mezclas de los mismos.

[0154] En otras realizaciones, la al menos una capa individual de polímero esencialmente solo orgánica se elige del grupo compuesto de poliácridato, polimetacrilato y mezclas de los mismos.

[0155] Preferentemente, en este caso el óxido metálico se elige entre óxidos de metales elegidos del grupo compuesto de silicio, titanio, aluminio, circonio, hierro, estaño, cromo, cerio, cinc, manganeso, antimonio y mezclas de los mismos.

[0156] El heteropolisiloxano precondensado usado según la invención puede aplicarse de distintas maneras. Ha resultado especialmente ventajosa la adición del polisiloxano, preferentemente en forma disuelta o dispersa, a una suspensión que comprende los pigmentos metálicos por recubrir. En este caso, para la preparación de la

suspensión que comprende los pigmentos metálicos por recubrir, puede emplearse, por ejemplo, un producto de reacción obtenido de una etapa de recubrimiento anterior con un óxido metálico, especialmente con óxido de silicio.

[0157] La estructura de los heteropolisiloxanos preconcondensados, según la invención, puede ser en forma de cadena, cíclica, reticulada o mezclas de las mismas.

[0158] Además, en otras realizaciones se prefiere que el heteropolisiloxano esté formado en al menos el 87 % en peso, preferentemente en al menos el 93 % en peso, con mayor preferencia en al menos el 97 % en peso, con respecto al peso total del heteropolisiloxano, a partir de componentes monoméricos de silano que se eligen del grupo compuesto de aminosilanos, alquilsilanos, vinilsilanos, arilsilanos y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente que el heteropolisiloxano esté formado a partir de los componentes de aminosilano y componentes de alquilsilano en las cantidades mencionadas anteriormente.

[0159] Los monómeros de silano se emplean, por ejemplo, como alcóxidos. Esta unión alcóxido se escinde para la polimerización y los monómeros de silano se hacen reaccionar o se reticulan en una etapa de condensación para dar el correspondiente heteropolisiloxano. Preferentemente, como alcóxidos para la presente invención, se emplean metóxido y etóxido. Mientras no se especifique lo contrario, los % en peso de los componentes monoméricos de silano en el heteropolisiloxano, en el sentido de la presente invención, se refieren al peso de los monómeros de silano sin los componentes que se escinden a consecuencia de la condensación para dar el heteropolisiloxano como, por ejemplo, los grupos alcoxi. La preparación de este tipo de polisiloxanos está descrita en la bibliografía. Por ejemplo, los procedimientos de preparación correspondientes se encuentran en los documentos US 5.808.125 A, US 5.679.147 A y US 5.629.400 A.

[0160] Como aminosilanos que pueden emplearse para la formación de los heteropolisiloxanos usables según la invención, han resultado especialmente ventajosos los aminosilanos con uno o dos grupos amino por átomo de Si. En otras realizaciones, los componentes de aminosilano contenidos en el heteropolisiloxano se eligen entre aminosilanos con uno o dos grupos amino en al menos el 92 % en peso, preferentemente en al menos el 97 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los componentes de aminosilano contenidos en el heteropolisiloxano.

[0161] Por ejemplo, han resultado ventajosos $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ ((3-aminopropil)(trimetoxi)silano, AMMO), $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$ ((3-aminopropil)(trietoxi)silano, AMEO), $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ ((N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(trimetoxi)silano, DAMO), $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$ ((N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(trietoxi)silano) y sus mezclas. En otras realizaciones, los componentes de aminosilano contenidos en el heteropolisiloxano se eligen del grupo mencionado y sus mezclas en al menos el 92 % en peso, preferentemente en al menos el 97 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los componentes de aminosilano contenidos en el heteropolisiloxano.

[0162] En otras realizaciones, se prefiere que el heteropolisiloxano usado según la invención contenga solo una pequeña o ninguna cantidad de epoxisilanos. De este modo, los correspondientes heteropolisiloxanos muestran típicamente mejor adherencia en los sistemas de barnices líquidos acostumbrados. Especialmente, en otras realizaciones se prefiere que el heteropolisiloxano no comprenda más del 10 % en peso, preferentemente no más del 6 % en peso, con mayor preferencia no más del 4 % en peso y aún con mayor preferencia no más de trazas de componentes de epoxisilano, en cada caso con respecto al peso total del heteropolisiloxano.

[0163] Además, se ha demostrado que típicamente son suficientes pequeñas cantidades de heteropolisiloxano. En otras realizaciones, la capa de recubrimiento que comprende al menos uno, preferentemente un heteropolisiloxano presenta un grosor medio no superior a 20 nm, con mayor preferencia no superior a 10 nm. Especialmente, en este caso se prefiere que el al menos uno, preferentemente un heteropolisiloxano esté presente esencialmente como monocapa.

[0164] Ha resultado especialmente ventajosa la aplicación de al menos un heteropolisiloxano sobre una capa de recubrimiento envolvente que comprende óxido de silicio.

[0165] La aplicación de capas de recubrimiento compuestas esencialmente de al menos un óxido metálico se realiza preferentemente mediante el procedimiento sol-gel.

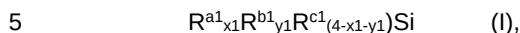
[0166] Los heteropolisiloxanos empleados según la invención pueden prepararse por condensación, por ejemplo, de alquilsilanos y aminosilanos. Sin embargo, el experto es consciente de que también pueden prepararse

heteropolisiloxanos idénticos de otras maneras, por ejemplo, por la reacción de al menos un alquilsilano, al menos un halogenoalquilsilano y al menos una amina. Este tipo de heteropolisiloxanos que formalmente también pueden considerarse como productos de condensación de los correspondientes alquilsilanos y aminosilanos, están comprendidos según la presente invención. Conociendo la presente invención y a la vista de los conocimientos 5 especializados disponibles, el experto puede elegir entre distintas rutas retrosintéticas.

[0167] En otras realizaciones se prefiere además que no más del 1 % en peso de los componentes de los monómeros de silano con respecto al peso total del heteropolisiloxano sean silanos con contenido de flúor. Preferentemente los componentes de silano con contenido de flúor solo son componentes en cantidades traza o con mayor preferencia, no están contenidos en la capa de heteropolisiloxano aplicada.

[0168] El término "aminosilano" significa, en el sentido de la presente invención, que el silano en cuestión presenta al menos un grupo amino. Este grupo amino no tiene que estar unido directamente al átomo de silicio del grupo sililo. Algunos ejemplos de aminosilanos que pueden usarse según la invención en la preparación del heteropolisiloxano son (6-amino-n-hexil)(trietoxi)silano (6-amino-n-hexil)(trimetoxi)silano, (4-amino-3,3-dimetilbutil)(trimetoxi)silano, $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ ((3-aminopropil)(trimetoxi)silano, AMMO), $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$ ((3-aminopropil)(trietoxi)silano, AMEO), (3-aminoisobutil)(trimetoxi)silano, (3-aminoisobutil)(trietoxi)silano, (2-aminoetil)(trimetoxi)silano, (2-aminoetil)(trietoxi)silano, (aminometil)(trimetoxi)silano, (aminometil)(trietoxi)silano, (N-ciclohexilaminometil)(trietoxi)silano (GENIOSIL XL 926), (N-fenilaminometil)(trimetoxi)silano, (6-amino-n-hexil)(metil)(dimetoxi)silano, (3-aminopropil)(metil)(dimetoxi)silano, (3-aminopropil)(metil)(dietoxi)silano, (2-aminoetil)(fenil)(dimetoxi)silano, (2-aminoetilamino)(etil)(trietoxi)silano, (2-aminoetil)(metil)(dietoxi)silano, (2-aminoetil)(metil)(dimetoxi)silano, (1-aminometil)(metil)(dietoxi)silano, (N-ciclohexil-aminometil)(metil)(dietoxi)silano (GENIOSIL XL 924), (N-etilamino-i-butil)(trimetoxi)silano, (N-n-butil-3-aminopropil)(trimetoxi)silano, (N-n-butil-3-aminopropil)(trietoxi)silano, (N-n-butil-1-aminometil)(trietoxi)silano, (N-n-butil-1-aminometil)(trimetoxi)silano, (bencil-3-aminopropil)(trimetoxi)silano, (bencil-3-aminopropil)(trietoxi)silano, (N-fenilaminometil)(trimetoxi)silano (GENIOSIL XL 973), (N-fenilaminopropil)(trimetoxi)silano (N-formil-3-aminopropil)(trietoxi)silano, (N-formil-3-aminopropil)(trimetoxi)silano, (N-formil-1-aminometil)(metil)(dimetoxi)silano, (N-formil-1-aminometil)(metil)(dietoxi)silano, (N-n-butil-3-aminopropil)(metil)(dietoxi)silano, (N-n-butil-3-aminopropil)(metil)(dimetoxi)silano, (N-n-butil-1-aminometil)(metil)(dimetoxi)silano, (N-butil-1-aminometil)(metil)(dietoxi)silano, (diaminoetilen-3-propil)(trietoxi)silano, (N-(2-aminoetil)aminoetil)(trimetoxi)silano, (2-aminoetilaminoetil)(trietoxi)silano, (N-(1-aminoetil)aminometil)(trimetoxi)silano, (N-(1-aminoetil)aminometil)(trietoxi)silano, $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ ((N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(trimetoxi)silano, DAMO), (2-aminoetilaminopropil)(trietoxi)silano (Silquest A-1130), (2-aminoetilaminoetil)(trimetoxi)silano, (2-aminoetilaminoetil)(trietoxi)silano, (1-aminoetilaminopropil)(trimetoxi)silano, (1-aminoetilaminopropil)(trietoxi)silano, (1-aminoetilaminometil)(trimetoxi)silano, (1-aminoetilaminometil)(trietoxi)silano, (N-ciclohexil-3-aminopropil)(trimetoxi)silano, (N-(N-bencilaminoetil)aminopropil)(trimetoxi)silano, (3-ureidopropil)(trimetoxi)silano, (3-ureidopropil)(trietoxi)silano, (N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(metil)(dimetoxi)silano, (N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(metil)(dietoxi)silano, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ((triaminodietilen-3-propil)(trimetoxi)silano, TRIAMO), (triaminodietilen-3-propil)(trietoxi)silano, (triaminodietilen-3-propil)(trimetoxi)silano, (triaminodietilen-3-propil)(trietoxi)silano, (((aminoetil)aminoetil)aminopropil)(trimetoxi)silano, (((aminoetil)aminoetil)aminopropil)(trietoxi)silano, bis(trimetoxisilan)amina, bis(trietoxisilan)amina, bis(trimetoxisililetil)amina, bis(trietoxisililmetil)amina, bis(trimetoxisililetil)amina, bis(trimetoxisililpropil)amina, bis(trimetoxisililpropil)amina, bis(trimetoxisililisopropil)amina, bis(trietoxisililisopropil)amina, O-metilcarbamato de (3-trimetoxi)sililmetilo, O-metilcarbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetilo, t-butilcarbamato de trietoxisililpropilo, etilcarbamato de trietoxisililpropilo, tris(trimetoxisililmetil)amina, tris(trimetoxisililetil)amina, tris(trimetoxisilil-n-propil)amina, tris(trimetoxisilil-i-propil)amina, $\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ (tris(trimetoxisililmetil)amina, tris-AMEO), tris(trimetoxisililmetil)amina, tris(trimetoxisililetil)amina, tris(trimetoxisilil-n-propil)amina, tris(trimetoxisilil-i-propil)amina, $\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ (tris-AMMO), $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, (bis(trimetoxisililpropil)amina, bis-AMEO), $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (bis(trimetoxisililpropil)amina, bis-AMMO), $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (bis-DAMO), $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (bis-TRIAMO), $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (bis-TRIAMO), (O-metil)carbamato de (3-trimetoxisilil)metilo, (O-metil)carbamato de (N-(dimetoxi)(metil)silil)metilo, (t-butil)carbamato de (3-trietoxisilil)propilo, (etil)carbamato de((trietoxisilil)propilo). Preferentemente, se elige al menos un aminosilano, preferentemente al menos el 95 % de los aminosilanos, con respecto al peso total de los componentes de aminosilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los aminosilanos, entre los ejemplos mencionados anteriormente.

[0169] Especialmente se prefiere que el al menos un aminosilano se elija del grupo de los aminosilanos según la fórmula (I)



en que los restos R^{a1} se eligen independientemente entre sí entre grupos funcionales sustituidos con al menos un grupo nitrogenado, en que los grupos funcionales se eligen del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C16, grupos alqueno C2-C8, grupos alquino C2-C8, grupos fenilo, grupos alquilarilo C7-C12, grupos arilalquilo C7-C12 y mezclas de los mismos, los restos R^{b1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C18 sin sustituir, ramificados o sin ramificar, preferentemente grupos alquilo C1-C16, grupos alqueno C2-C8, grupos alquino C2-C8, grupos fenilo, grupos arilalquilo C7-C12, grupos alquilarilo C7-C12 y mezclas de los mismos, los restos R^{c1} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi, $x1 = 1, 2$ o 3 e $y1$ se elige del grupo de los números enteros de 0 a $(3 - x1)$.

[0170] Preferentemente, se elige al menos el 95 % en peso de los aminosilanos, con respecto al peso total de los componentes de aminosilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los aminosilanos, entre los silanos mencionados anteriormente. Además, se prefiere que $x1 = 1$ o 2 e $y1$ se elija del grupo de los números enteros de 0 a $(2-x1)$.

[0171] Si en las realizaciones de la presente invención se elige una variable en un intervalo de números enteros, aquí se encuentran incluidos los extremos del intervalo mencionados.

[0172] Mientras en la presente solicitud no se especifique lo contrario, los grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino y grupos alcoxi mencionados pueden estar presentes ramificados o sin ramificar en esta o en las otras realizaciones de la presente solicitud.

[0173] En otras realizaciones, los restos R^{a1} se eligen independientemente entre sí entre grupos funcionales sustituidos con al menos un grupo nitrogenado, en que los grupos funcionales se eligen del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C5, grupos alqueno C2-C5, grupos alquino C2-C5 y mezclas de los mismos, los restos R^{b1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C4 sin sustituir, ramificados o sin ramificar, grupos alqueno C2-C4, grupos alquino C2-C4, grupos fenilo y mezclas de los mismos, y los restos R^{c1} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi C1-C4.

[0174] Especialmente se prefiere que los restos R^{c1} se elijan del grupo compuesto de metoxi y etoxi.

[0175] En otras realizaciones se prefiere que el al menos un grupo nitrogenado de R^{a1} se elija del grupo compuesto de $-NH_{(2-r1)}R^{d1}_{r1}$ y $-(NH_{(3-s1)}R^{d1}_{s1})^+$, en que $r1$ se elige entre los números enteros de 0 a 2 y $s1$ entre los números enteros 0 a 3 y los restos R^{d1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C16, grupos alqueno C2-C8, grupos alquino C2-C8, anillos de fenilo, grupos arilalquilo C7-C12, grupos alcoxialquilo C7-C12, grupos dialquilendiamino y grupos trialkilentriamino, así como alquilenos y heteroalquilenos saturados e insaturados como $-(CH_2)_3-$, $-(CH_3)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-CH=CH-CH=CH-$ o $-CH=N-(CH_2)_2-$, en caso de que $r1$ o $s1 \geq 2$, en que los heteroátomos en los heteroalquilenos se eligen entre N y O. Preferentemente, los heteroátomos de los heteroalquilenos son átomos de nitrógeno. Los sustituyentes de los grupos mencionados anteriormente presentes en su caso se eligen preferentemente entre sustituyentes nitrogenados como $-NH_{(2-t1)}R^{e1}_{t1}$ y $-(NH_{(2-u1)}R^{e1}_{u1})^+$, en que $t1$ se elige entre los números enteros de 0 a 2 , $u1$ entre los números enteros de 0 a 3 y los restos R^{e1} se eligen del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C4. Se prefiere especialmente que los restos R^{d1} mencionados anteriormente no estén sustituidos.

[0176] En otras realizaciones, los restos R^{d1} se eligen del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C4, grupos alqueno C2-C4, grupos alquino C2-C4, anillos de fenilo, grupos arilalquilo C7-C8, grupos alcoxialquilo C7-C8, grupos dialquilendiamino y grupos trialkilentriamino, así como alquilenos C4-C7 y heteroalquilenos C3-C6 saturados e insaturados como $-(CH_2)_3-$, $-(CH_3)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-CH=CH-CH=CH-$ o $-CH=N-(CH_2)_2-$, en caso de que $r1$ o $s1 \geq 2$, en que los heteroátomos en los heteroalquilenos se eligen entre N y O.

[0177] Además, en otras realizaciones se prefiere que el al menos un grupo nitrogenado de R^{a1} se elija del grupo compuesto de $-NH_{(2-r1)}R^{d1}_{r1}$ y $-(NH_{(3-s1)}R^{d1}_{s1})^+$, en que $r1$ se elige entre los números enteros de 0 a 2 y $s1$ entre

los números enteros 0 a 3 y los restos R^{d1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C8 sustituidos y sin sustituir, preferentemente grupos alquilo C1-C4, en que los sustituyentes se eligen del grupo compuesto de $-NH_{(2-t1)}R^{e1}_{t1}$ y $-(NH_{(3-u1)}R^{e1}_{u1})^+$, en que $t1$ se elige entre los números enteros de 0 a 2, $u1$ entre los números enteros de 0 a 3 y los restos R^{e1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C4 sin sustituir y grupos aminoalquilo C1-C4.

[0178] En otras realizaciones se prefiere que al menos un aminosilano se elija del grupo compuesto por aminoalquiltrialcoxisilanos, bis(aminoalquil)dialcoxisilanos, (alquil)(aminoalquil)(dialcoxi)silanos, ((aminoalquil)aminoalquil)(trialcoxi)silanos, bis(trialcoxisililalquil)aminas, tris(trialcoxilalquil)aminas, bis-N,N'-(trialcoxisililalquil)alquilendiaminas, bis-N,N'-(trialcoxisililalquil)dialquilentriaminas, en que los grupos alquilo se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto del grupo metilo, el grupo etilo, grupos propilo y grupos butilo, y los grupos alcoxi se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto del grupo metoxi y el grupo etoxi. Se prefiere especialmente al menos un aminosilano elegido del grupo compuesto de aminoalquiltrialcoxisilanos, ((aminoalquil)aminoalquil)(trialcoxi)silanos y bis(trialcoxisililalquil)aminas.

[0179] Según la presente invención, se distingue entre alquilsilanos y los silanos funcionalizados de maneras diversas como los aminosilanos. El término "alquilsilano", en el sentido de la presente invención, no comprende silanos funcionalizados como aminosilanos, aún cuando estos pueden presentar, por ejemplo, además de un grupo aminoalquilo, un grupo alquilo sin sustituir. Algunos ejemplos del al menos un alquilsilano son (metil)(trialcoxi)silano, (etil)(trialcoxi)silano, (n-propil)(trialcoxi)silano, (i-propil)(trialcoxi)silano, (n-butil)(trialcoxi)silano, (i-butil)(trialcoxi)silano, (n-octil)(trialcoxi)silano, (i-octil)(trialcoxi)silano, (decil)(trialcoxi)silano, (dodecil)(trialcoxi)silano, (hexadecil)(trialcoxi)silano y (dimetil)(dialcoxi)silano, en que alcoxi representa metoxi, etoxi y mezclas de los mismos. Preferentemente, se elige al menos un alquilsilano, preferentemente el 95 % en peso de los alquilsilanos, con respecto al peso total de los componentes de alquilsilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los alquilsilanos, entre los ejemplos mencionados anteriormente.

[0180] En otras realizaciones se prefiere que el al menos un alquilsilano presente una estructura según la fórmula (II)

$$R^{a2}_x R^{b2}_{(4-x2)} Si \quad (II),$$

en que los restos R^{a2} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alquilo C1-C8 sin sustituir, preferentemente grupos alquilo C1-C16, los restos R^{b2} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi y $x2$ se elige entre 1 y 2. Preferentemente, se elige al menos el 95 % en peso de los alquilsilanos, con respecto al peso total de los componentes de alquilsilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los alquilsilanos, entre los silanos mencionados anteriormente.

[0181] En otras realizaciones se prefiere que los restos R^{a2} se elijan independientemente entre sí del grupo de los grupos alquilo C1-C8 sin sustituir y los restos R^{b2} se elijan independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi C1-C4.

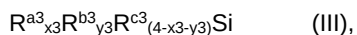
[0182] En otras realizaciones se prefiere que al menos un R^{a2} del al menos un alquilsilano según la fórmula (II) se elija del grupo de los grupos alquilo C1-C3 sin sustituir.

[0183] Se prefiere especialmente que los restos R^{c2} se elijan del grupo compuesto de metoxi y etoxi.

[0184] En otras realizaciones se prefiere que los grupos R^{a2} se elijan del grupo de los grupos alquilo C1-C8 sin sustituir, ramificados o sin ramificar, con mayor preferencia del grupo de los grupos alquilo C1-C6 y aún con mayor preferencia del grupo de los grupos alquilo C1-C4. Algunos ejemplos de tales cadenas alquílicas son metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, hexilo y octilo.

[0185] En otras realizaciones se prefiere que el al menos un componente de vinilsilano se elija del grupo compuesto de (vinil)(trialcoxi)silano, (vinil)(metil)(dialcoxi)silano, (vinil)(tris(metoxietoxi)silano, (vinil)tris(2-metoxietoxi)silano, (vinil)(triacetoxi)silano, (((vinilbencilamino)etilamino)propil)(trialcoxi)silano, (alil)(trialcoxi)silano y (alil)(trietoxi)silano, en que alcoxi representa metoxi, etoxi y mezclas de los mismos, preferentemente metoxi. Preferentemente, se elige al menos un vinilsilano, preferentemente al menos el 95 % en peso de los vinilsilanos, con respecto al peso total de los componentes de vinilsilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los vinilsilanos, entre los ejemplos mencionados anteriormente.

[0186] En otras realizaciones se prefiere que el al menos un vinilsilano presente una estructura según la fórmula (III)



5

en que los restos R^{a3} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos vinilo C2-C16 sin sustituir, los restos R^{b3} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alquilo C1-C18 sin sustituir, preferentemente grupos alquilo C1-C16,

los restos R^{c3} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi,

10 $x3$ se elige entre 1 y 2, e

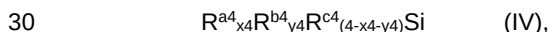
$y3$ se elige del grupo de los números enteros de 0 a $(2 - x3)$.

[0187] Preferentemente, se elige al menos el 95 % de los vinilsilanos, con respecto al peso total de los componentes de vinilsilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los vinilsilanos, entre
15 los silanos mencionados anteriormente.

[0188] En otras realizaciones se prefiere que los restos R^{a3} se elijan independientemente entre sí del grupo de los grupos vinilo C2-C7 sin sustituir, los restos R^{b3} se elijan independientemente entre sí del grupo de los grupos alquilo C1-C8 sin sustituir y los restos R^{c3} se elijan independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi C1-C4. Se prefiere especialmente que los restos R^{b3} se elijan del grupo compuesto de metoxi y etoxi.
20

[0189] En otras realizaciones se prefiere que el al menos un arilsilano se elija del grupo compuesto de (fenil)(trialcoxi)silano, (fenil)(metil)(dialcoxi)silano, (difenil)(dialcoxi)silano, (fenil)(metil)(dialcoxi)silano y (bencil-2-aminoetil-3-aminopropil)(trialcoxi)silano, en que alcoxi representa metoxi, etoxi y mezclas de los mismos, preferentemente metoxi.
25

[0190] En otras realizaciones se prefiere que el al menos un arilsilano presente una estructura según la fórmula (IV)



en que los restos R^{a4} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos fenilo, grupos alquilarilo C7-C12 sin sustituir y grupos arilalquilo C7-C12 sin sustituir,

los restos R^{b4} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alquilo C1-C18 sin sustituir, preferentemente grupos alquilo C1-C16,
35

los restos R^{c4} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi,

$x4$ se elige entre 1 y 2, e

$y4$ se elige del grupo de los números enteros de 0 a $(2 - x4)$.

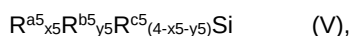
40 **[0191]** Preferentemente, se elige al menos el 95 % de los arilsilanos, con respecto al peso total de los componentes de arilsilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los arilsilanos, entre los silanos mencionados anteriormente.

[0192] En otras realizaciones se prefiere que los restos R^{a4} se elijan del grupo compuesto de grupos fenilo, grupos alquilarilo C7-C10 sin sustituir y grupos arilalquilo C7-C10 sin sustituir, los restos R^{b4} se elijan del grupo de los grupos alquilo C1-C8 sin sustituir y los restos R^{c4} se elijan independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi C1-C4.
45

[0193] Se prefiere especialmente que los restos R^{b4} se elijan del grupo compuesto de metoxi y etoxi.
50

[0194] Algunos ejemplos de acrilsilanos son (metacriloximetil)(metil)(dialcoxi)silano, (metacriloximetil)(trialcoxi)silano, (3-metacriloxipropil)(trialcoxi)silano, (3-metacriloxiisobutil)(trialcoxi)silano, (3-metacriloxipropil)(metil)(dialcoxi)silano, (1-metacriloximetil)(trialcoxi)silano, (3-acriloxipropil)(trialcoxi)silano y (acriloximetil)(trialcoxi)silano, en que alcoxi representa metoxi o etoxi. Un ejemplo especialmente preferido es (metacriloxipropil)(trimetoxi)silano (MEMO).
55

[0195] En otras realizaciones se prefiere que al menos un acrilsilano presente una estructura según la fórmula (V)



en que los restos R^{a5} se eligen del grupo compuesto de grupos acrílico C3-C10 sin sustituir y grupos ((acriloxi(C3-C7))alquil(C1-C5))trialcoxi sin sustituir,

- 5 los restos R^{b5} se eligen del grupo de los grupos alquilo C1-C18 sin sustituir, preferentemente grupos alquilo C1-C16, los restos R^{c5} se eligen del grupo de los grupos alcoxi, x se elige entre 1 y 2, e y se elige del grupo de los números enteros de 0 a (2 - x).

- 10 **[0196]** Preferentemente, se elige al menos el 95 % de los acrílsilanos, con respecto al peso total de los componentes de acrílsilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los acrílsilanos, entre los silanos mencionados anteriormente.

- [0197]** En otras realizaciones, los restos R^{a5} se eligen del grupo de los grupos acrílico C3-C7 sin sustituir, los
15 restos R^{b5} se eligen del grupo de los grupos alquilo C1-C8 sin sustituir y los restos R^{c5} se eligen del grupo de los grupos alcoxi C1-C4 sin sustituir.

[0198] Se prefiere especialmente que los restos R^{b5} se elijan del grupo compuesto de metoxi y etoxi.

- 20 **[0199]** Algunos ejemplos de epoxisilanos son 3-glicidoxipropiltrialcoxisilano, 3-glicidoxipropiltrialcoxisilano, glicidoxipropilmetildialcoxisilano y (β -(3,4-epoxiciclohexil)etil)(trialcoxi)silano, en que alcoxi representa metoxi, etoxi o propoxi.

- [0200]** Se ha demostrado que el uso de grandes cantidades de componentes de epoxisilano, por ejemplo, en
25 los sistemas de barnices líquidos usados típicamente, como los sistemas de melamina, es desventajoso. Por el contrario, por ejemplo, en sistemas de barnices en polvo no ha resultado notablemente desventajoso o incluso ha resultado ventajoso. Especialmente en combinación con pigmentos ferromagnéticos, el empleo de heteropolisiloxanos que comprenden cantidades considerables de epoxisilanos no es problemático o incluso es deseable. Sin embargo, en otras realizaciones se prefiere que el heteropolisiloxano comprenda menos del 10 % en
30 peso, con mayor preferencia menos del 3 % en peso, aún con mayor preferencia menos del 1 % en peso de componentes de epoxisilano. Esto último se aplica especialmente cuando los pigmentos ferromagnéticos, que en principio están pensados para su empleo en sistemas de barnices en polvo, deban prepararse para un ámbito de utilización más amplio.

- 35 **[0201]** En otras realizaciones, se prefiere que el heteropolisiloxano precondensado comprenda al menos otro monómero que se elige del grupo compuesto de tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y mezclas de los mismos.

- [0202]** En otras realizaciones, el heteropolisiloxano comprende preferentemente un silano según la fórmula
40 (VI)



- en que los restos R^{a6} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi. Preferentemente, los
45 restos R^a se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi C1-C4.

- [0203]** En otras realizaciones se prefiere que al menos el 32 % en peso de los componentes monoméricos, preferentemente al menos el 36 % en peso de los componentes monoméricos, aún con mayor preferencia al menos el 41 % en peso de los componentes monoméricos que forman el heteropolisiloxano precondensado, en cada caso
50 con respecto al peso total del heteropolisiloxano, se elija entre los aminosilanos.

- [0204]** Además, en otras realizaciones se prefiere que la proporción de los componentes de aminosilano en el heteropolisiloxano precondensado no sea superior al 95 % en peso, con mayor preferencia no superior al 89 % en peso, aún con mayor preferencia no superior al 86 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los
55 heteropolisiloxanos.

[0205] En otras realizaciones se prefiere especialmente que la proporción de los componentes de aminosilano en el heteropolisiloxano precondensado esté en el intervalo del 32 % en peso al 95 % en peso, con mayor preferencia en el intervalo del 36 % en peso al 89 % en peso, aún con mayor preferencia en el intervalo del

41 % en peso al 86 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del heteropolisiloxano.

[0206] En otras realizaciones se prefiere que al menos el 12 % en peso de los componentes monoméricos, con mayor preferencia al menos el 17 % en peso de los componentes monoméricos, aún con mayor preferencia al menos el 23 % en peso de los componentes monoméricos del heteropolisiloxano precondensado, en cada caso con respecto al peso total del heteropolisiloxano, se elija entre los alquilsilanos.

[0207] Además, en otras realizaciones se prefiere que no más del 76 % en peso de los componentes monoméricos, con mayor preferencia no más del 72 % en peso de los componentes monoméricos, aún con mayor preferencia no más del 69 % en peso de los componentes monoméricos del heteropolisiloxano precondensado, en cada caso con respecto al peso total del heteropolisiloxano, se elija entre los alquilsilanos.

[0208] En otras realizaciones se prefiere especialmente que la proporción de los componentes de alquilsilano en el heteropolisiloxano precondensado esté en el intervalo del 12 % en peso al 76 % en peso, con mayor preferencia en el intervalo del 17 % en peso al 72 % en peso, aún con mayor preferencia en el intervalo del 23 % en peso al 69 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del heteropolisiloxano.

[0209] En otras realizaciones se prefiere que el heteropolisiloxano precondensado se componga en al menos el 87 % en peso, con mayor preferencia en al menos el 93 % en peso, aún con mayor preferencia en al menos el 97 % en peso, de componentes monoméricos que se eligen entre aminosilanos y alquilsilanos.

[0210] En otras realizaciones preferidas, los datos de cantidades mencionados anteriormente con respecto a los componentes de alquilsilano y los componentes de aminosilano se refieren a los grupos específicos de alquilsilanos y aminosilanos que se exponen anteriormente. Esto se aplica, por ejemplo, cuando al menos el 95 % en peso de los alquilsilanos presenta una estructura según la fórmula (II)



en que los restos R^{a2} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alquilo C1-C18 sin sustituir, preferentemente grupos alquilo C1-C16, los restos R^{b2} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi y x_2 se elige entre 1 y 2. Preferentemente se elige al menos el 95 % en peso de los alquilsilanos, con respecto al peso total de los componentes de alquilsilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los alquilsilanos, entre los silanos mencionados anteriormente.

[0211] En otras realizaciones, el recubrimiento de los pigmentos metálicos según la invención, especialmente pigmentos de efecto metálico, presenta preferentemente un grosor medio en el intervalo de 20 nm a 160 nm, con mayor preferencia en el intervalo de 25 a 135 nm, determinado mediante microscopía electrónica de barrido.

[0212] Los grosores de capa de las capas de óxido metálico y de las capas de plástico sobre los pigmentos metálicos se determinan, por ejemplo, mediante imágenes de MEB de secciones transversales adecuadas. En este caso, los pigmentos se aplican en un barniz y este se endurece. En este caso, debe cuidarse de obtener la mejor orientación posible de las laminillas en el medio de utilización. A continuación, el barniz endurecido se pule y después de una preparación habitual de las muestras, se observa la sección transversal en el MEB. Para el recuento se eligen solamente partículas que presentan una buena orientación en planos paralelos. En este procedimiento, unas laminillas mal orientadas dan lugar a grandes errores, debido al ángulo de observación desconocido. Los recubrimientos presentan muy buen contraste con respecto al núcleo metálico. Si no se pueden distinguir bien los grosores de la capa de óxido metálico y la capa de plástico, puede usarse un análisis de espectroscopía EDX de resolución local antes de medir el grosor de las capas. El término "grosor de capa medio", en el sentido de la invención, designa la media aritmética de los grosores de las capas de al menos 30 pigmentos metálicos, preferentemente de al menos 40 pigmentos metálicos. Cuando el recubrimiento sea irregular, se calculará la media aritmética del punto más delgado y del punto más grueso del recubrimiento de la partícula correspondiente. En el cálculo del grosor medio de capa no se consideran algunas desviaciones importantes, debidas, por ejemplo, a la inclusión en el recubrimiento de pigmentos finamente divididos ya recubiertos.

[0213] Los pigmentos metálicos según la invención pueden encontrarse como preparado seco, pasta o suspensión. Los preparados secos, en el sentido de la presente invención, son, por ejemplo, polvos y granulados. Especialmente, los pigmentos según la invención pueden incorporarse en agentes de recubrimiento que se eligen, por ejemplo, del grupo compuesto de barnices líquidos como barnices de base acuosa y barnices con disolventes, barnices en polvo, formulaciones de recubrimiento de bobinas y tintas de impresión. Además, los pigmentos según

la invención son excelentemente adecuados para uso en plásticos o cosméticos. Un grupo especialmente preferido de agentes de recubrimiento es el representado por las pinturas como las tintas de impresión y otras tintas, barnices líquidos y barnices en polvo. Un campo de utilización especial de las tintas de impresión y otras tintas es el ámbito de las tintas de impresión de seguridad.

5

[0214] Además, la presente invención se refiere al uso de pigmentos según la invención en barnices de base acuosa o de base disolvente. Este tipo de barnices se emplean, por ejemplo, en el sector automovilístico y en el sector industrial. En la utilización de sistemas de base acuosa, el pigmento según la invención puede desleírse en agua o en los codisolventes habituales como, por ejemplo, butilglicol. Además, el pigmento según la invención puede incorporarse también directamente en el medio de utilización de base acuosa. Lo mismo se aplica al empleo de barnices de base disolvente. En este caso, los pigmentos según la invención se caracterizan por una excelente dispersabilidad.

10

[0215] En los pigmentos metálicos convencionales, especialmente pigmentos de efecto metálico, pueden producirse alteraciones tras un prolongado almacenamiento. Estas pueden consistir, por ejemplo, en una aglomeración de los pigmentos y/o la corrosión, por ejemplo, de los pigmentos de aluminio. A su vez, esto resulta en una disminución de la capacidad de cubrición. Por el contrario, la menor tendencia a la aglomeración de los pigmentos según la invención permite conseguir resultados especialmente ventajosos.

15

[0216] Además, los pigmentos recubiertos según la invención muestran sorprendentemente una mejor orientación en barnices líquidos, con lo que se consiguen mejores *flops* de luminosidad.

20

[0217] Adicionalmente, la invención se refiere al uso de los pigmentos según la invención en barnices en polvo. Los barnices en polvo se usan, por ejemplo, en la producción industrial en serie para el recubrimiento de materiales conductores de la electricidad y resistentes a la temperatura. En este caso, el barniz en polvo para aplicar se encuentra como polvo sólido y sin disolventes. Además, los barnices en polvo empleados como imprimación o acabado monocapa son prácticamente reciclables por completo. Los barnices en polvo, respetuosos con el medio ambiente y de gran diversidad de empleo, contienen aglutinantes, pigmentos, cargas y reticulantes, así como opcionalmente aditivos. Por aglutinante, el experto entiende la definición habitual. Es decir, el aglutinante comprende tanto los formadores de películas como también adyuvantes no volátiles como, por ejemplo, plastificantes, cargas y/o endurecedores. La aplicación de los barnices en polvo finamente triturados se realiza generalmente de manera electrostática, antes de su endurecimiento por coacción o por energía de radiación.

25

30

[0218] Para la pigmentación de los barnices en polvo pueden emplearse, entre otros, pigmentos de efecto metálico. Sin embargo, en los barnices en polvo preparados mediante procedimientos de mezclado puede resultar problemático que por las fuerzas de cizallamiento que actúan sobre las laminillas de los pigmentos durante los procesos de extrusión y molienda se produzcan daños en dichas laminillas de los pigmentos o su destrucción. Esto puede influir negativamente especialmente en el brillo y, con ello, también en el aspecto de este tipo de utilizaciones pigmentadas.

35

40

[0219] Por este motivo, por ejemplo, en el procedimiento de mezclado en seco no se añaden los pigmentos de efecto metálico al barniz en polvo básico hasta después de la molienda. Sin embargo, esto tiene la desventaja de que durante la aplicación del barniz es posible que se produzca una separación del pigmento del barniz en polvo por las distintas propiedades de carga de los componentes individuales del barniz. En consecuencia, se produce un efecto óptico irregular a causa de un enriquecimiento o empobrecimiento del pigmento en el barniz en polvo durante la aplicación de dicho barniz. Además, la separación del pigmento y el aglutinante lleva a una composición alterada de la "sobrepulverización", es decir, la proporción del barniz en polvo que no alcanza el objeto por recubrir y que por razones económicas debe reciclarse. Alternativamente, se emplea el procedimiento denominado de adhesión, en el que el pigmento se fija por calentamiento a las partículas del barniz básico. Sin embargo, la preparación de este tipo de barnices en polvo por adhesión es comparativamente costosa. La preparación de los barnices en polvo más económicos actualmente tiene lugar mediante un procedimiento de mezclado. En este caso, los pigmentos se mezclan, se extruyen y se muelen junto con todas las demás materias primas.

45

50

[0220] Además, los pigmentos según la invención pueden emplearse en un procedimiento de recubrimiento de bobinas. Este procedimiento se caracteriza por su gran compatibilidad ambiental. En este caso, el recubrimiento y el secado tienen lugar continuadamente en un sistema cerrado, en lo que, además, en el procedimiento sin enjuague, se omite también el lavado de restos de productos químicos. Adicionalmente, mediante un control optimizado del proceso, puede conseguirse una eficacia de aplicación de casi el 100 %, mientras que, por otra parte, en la mayoría de los procedimientos de barnizado se producen grandes pérdidas, por ejemplo, por

55

sobrepulverización. Sin embargo, dado que en los procedimientos de recubrimiento de bobinas el barniz se calienta a temperaturas de 240 a 280 °C, para este procedimiento solo pueden usarse pigmentos especialmente estables.

[0221] Además, los pigmentos según la invención pueden emplearse en tintas de impresión. Por ejemplo, estas tintas de impresión son tintas para huecogrado, serigrafía o flexografía. Los pigmentos según la invención son también especialmente adecuados para barnices de base acuosa (barnices acuosos) y utilizaciones exteriores.

[0222] Las tintas de huecogrado, flexografía o serigrafía contienen disolventes o mezclas de disolventes. Estos sirven, por ejemplo, para disolver el aglutinante, pero también para ajustar importantes propiedades de utilización de las tintas como, por ejemplo, la viscosidad o la velocidad de secado. Típicamente, se emplean disolventes de bajo punto de ebullición, mientras que los de mayor punto de ebullición sirven, en pequeñas cantidades, para ajustar la velocidad de secado.

[0223] Además de disolventes, en una pintura puede haber presentes otros componentes como, por ejemplo, diluyentes reactivos y fotoiniciadores en las tintas de impresión endurecibles por radiación; aglutinantes como, por ejemplo, nitrocelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, acrilato, polivinilbutiral, poliuretanos alifáticos y aromáticos y poliureas; cargas como carbonato de calcio, oxihidrato de aluminio, silicato de aluminio y silicato de magnesio, ceras como ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidadas, ceras de petróleo y ceras de ceresina; amidas de ácidos grasos, plastificantes; dispersantes, ácidos grasos y antisedimentantes.

[0224] Además, la presente invención se refiere al uso de los pigmentos según la invención en polímeros. Además de la protección adicional a consecuencia del recubrimiento según la invención, los pigmentos pueden incorporarse y dispersarse bien en polímeros, por ejemplo, polímeros termoplásticos.

[0225] Algunos ejemplos de polímeros termoplásticos son polioxialquileo, policarbonato (PC), poliésteres como poli(tereftalato de butileno) (PBT) o poli(tereftalato de etileno) (PET), poliolefinas como polietileno (PE) o polipropileno (PP), poli(met)acrilatos, poliamidas, (co)polímeros vinilaromáticos como poliestireno, poliestireno modificado para resistencia al impacto como HI-PS o polímeros ASA, ABS o AES, poli(éteres de arileno) como poli(éter de fenileno) (PPE), polisulfonas, poliuretanos, polilactidas, polímeros halogenados, polímeros que contienen grupos imida, ésteres de celulosa, polímeros de silicona o elastómeros termoplásticos. También pueden emplearse mezclas de distintos termoplásticos.

[0226] En otras realizaciones, el cosmético se elige del grupo compuesto de polvos corporales, polvos faciales, polvos compactos y sueltos, maquillaje facial, crema de polvos, maquillaje en crema, maquillaje en emulsión, maquillaje de cera, base, maquillaje en mousse, colorete, maquillaje de ojos como sombra de ojos, rímel, lápiz de ojos, lápiz de ojos líquido, lápiz para cejas, protector labial, barra de labios, brillo labial, delineador de labios, composiciones para el peinado del cabello como laca, mousse capilar, gel capilar, cera capilar, rímel capilar, tintes capilares permanentes o semipermanentes, tintes capilares temporales, composiciones para el cuidado de la piel como lociones, geles, emulsiones y composiciones de laca de uñas.

[0227] Además, la invención se refiere al uso de al menos un heteropolisiloxano precondensado para el aumento de la estabilidad de los pigmentos metálicos y la mejora de las propiedades de utilización de los pigmentos metálicos que se eligen del grupo compuesto de la mejora de la estabilidad de los pigmentos metálicos, de la aplicabilidad y orientabilidad de los pigmentos metálicos en barnices líquidos o barnices en polvo, especialmente en barnices en polvo, la reducción de la tendencia a la aglomeración de los pigmentos metálicos, la mejora de la orientación de los pigmentos metálicos en sistemas de barnices y combinaciones de las mismas, en que los pigmentos metálicos presentan al menos una primera capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos, y en que el heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos. Preferentemente, el heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de alquilsilano. Se prefiere especialmente que la elección de los monómeros de silano para la formación del heteropolisiloxano se realice según las realizaciones anteriores.

[0228] En otras realizaciones, el heteropolisiloxano se aplica como capa más exterior sobre una capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico.

[0229] En otras realizaciones, el pigmento metálico comprende al menos una capa mixta inorgánica/orgánica.

[0230] En otras realizaciones, el heteropolisiloxano se aplica sobre una capa de recubrimiento compuesta esencialmente de óxido metálico, preferentemente óxido de silicio.

[0231] Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un pigmento según la invención, en que el procedimiento comprende las etapas siguientes:

- proporcionar un pigmento metálico, opcionalmente prerrecubierto,
 - crear al menos una primera capa de recubrimiento envolvente del pigmento metálico, en que la al menos una primera capa de recubrimiento comprende al menos un óxido metálico sobre el pigmento metálico, opcionalmente prerrecubierto, y
 - aplicar al menos una segunda capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano preconcondensado sobre la al menos una primera capa de recubrimiento que presenta al menos un óxido metálico, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos,
- en que una capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano preconcondensado representa la capa más exterior del pigmento metálico y

en que el al menos un heteropolisiloxano presenta al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos.

[0232] Se prefiere especialmente que el heteropolisiloxano comprenda al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de alquilsilano. El término "preconcondensado" en combinación con el heteropolisiloxano significa, en el sentido de la presente invención, que los monómeros de silano en cuestión se condensaron en una etapa independiente antes de la aplicación del heteropolisiloxano. De este modo, la policondensación de los monómeros de silano no tiene lugar en presencia de los pigmentos metálicos por recubrir. Preferentemente, los heteropolisiloxanos preconcondensados empleados según la invención presentan no más del 25 %, con mayor preferencia no más del 19 %, aún con mayor preferencia no más del 16 % de grupos no condensados. La determinación de los grupos no condensados, especialmente grupos hidroxilo, se lleva a cabo mediante procedimientos habituales para el experto. En este caso, se establece la cantidad de los grupos condensables hidrolizados y/o hidrolizables en relación con la cantidad total de los grupos ya condensados o sin condensar.

[0233] En otras realizaciones, el procedimiento comprende preferentemente las etapas siguientes para el recubrimiento previo de los pigmentos metálicos:

- hacer reaccionar al menos un formador de redes inorgánico, al menos un formador de redes orgánico y al menos un componente orgánico reactivo en una fase líquida con la formación de una composición de recubrimiento,
- aplicar la composición de recubrimiento sobre los pigmentos metálicos como capa mixta,

en que los pigmentos metálicos se añaden a la fase líquida durante o después de la adición o la reacción del al menos un formador de redes inorgánico, el al menos un formador de redes orgánico y el al menos un componente orgánico reactivo,

en que la capa mixta presenta al menos en parte una red inorgánica, que presenta uno o más componentes de óxidos inorgánicos y al menos un componente orgánico, en que el componente orgánico es al menos en parte un oligómero y/o polímero orgánico, que está unido covalentemente al menos en parte con la red inorgánica.

[0234] En otras realizaciones, el procedimiento comprende las etapas siguientes:

- (a) proporcionar una mezcla de reacción de pigmentos metálicos en una fase líquida,
 - (b1) añadir al menos un formador de redes inorgánico a la mezcla de reacción de la etapa (a),
 - (c1) hidrolizar y/o condensar el formador de redes inorgánico añadido en la etapa (b1),
 - (d1) añadir al menos un formador de redes orgánico reactivo y al menos un componente orgánico reactivo empezando antes o durante y terminando durante o después de la hidrólisis y/o condensación de la etapa (c1)
- o
- (b2) añadir al menos un formador de redes orgánico reactivo y al menos un componente orgánico reactivo a la mezcla de reacción de la etapa (a),
 - (c2) añadir al menos un formador de redes inorgánico a la mezcla de reacción de la etapa (b2),

(d2) hidrolizar y/o condensar el formador de redes inorgánico añadido en la etapa (c2), y
(e) hacer reaccionar el formador de redes inorgánico hidrolizado y/o condensado con el formador de redes orgánico reactivo, así como el componente orgánico reactivo, con la deposición simultánea y/o posterior de la capa mixta inorgánica/orgánica,

5 (f) separar opcionalmente los pigmentos metálicos recubiertos en la etapa (e) de la mezcla de reacción.

[0235] En otras realizaciones, el componente orgánico reactivo se añade en forma de monómeros orgánicos polimerizables, oligómeros y/o polímeros reactivos.

10 **[0236]** El componente orgánico reactivo puede añadirse en forma de monómeros, oligómeros, polímeros y mezclas de los mismos. En otras realizaciones, como componente orgánico reactivo se añade al menos un oligómero o polímero reactivo.

[0237] En otras realizaciones se añade al menos un iniciador de polimerización, como iniciadores azoicos o
15 peróxidos. Algunos ejemplos de los correspondientes iniciadores de polimerización son AIBN, V601, reactivo de Fenton o peróxido de benzoílo.

[0238] Siempre que el pigmento metálico obtenido después del recubrimiento previo presente una capa de recubrimiento envolvente que presente un óxido metálico, preferentemente el o los óxidos metálicos deseados,
20 sobre esta capa de recubrimiento puede aplicarse inmediatamente la segunda capa de recubrimiento con o del heteropolisiloxano.

[0239] Por supuesto, sobre un pigmento metálico prerrecubierto, que presenta, por ejemplo, una capa mixta inorgánica/orgánica como capa exterior, puede aplicarse primeramente una primera capa de recubrimiento que
25 contenga al menos un óxido metálico y sobre esta a continuación una segunda capa de recubrimiento que contenga el heteropolisiloxano.

[0240] El heteropolisiloxano precondensado empleado según la invención comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos,
30 vinilsilanos y arilsilanos. La condensación de los correspondientes monómeros, oligómeros y/o polímeros para la preparación del heteropolisiloxano empleado se realiza mediante procedimientos conocidos por el experto, como se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos US 5808125 A, US 5679147 A y US 5629400 A. Además, también hay otros heteropolisiloxanos disponibles comercialmente.

35 **[0241]** Preferentemente, el heteropolisiloxano se emplea en forma de formulación acuosa. Especialmente, las formulaciones presentan preferentemente una concentración de heteropolisiloxano en el intervalo del 5 al 50 % en peso, con respecto al peso total de la formulación.

[0242] La aplicación del heteropolisiloxano puede realizarse mediante procedimientos conocidos por el
40 experto. Un procedimiento preferido, ya que especialmente combina muy poco coste con unos resultados excelentes, es dejar actuar una disolución acuosa del heteropolisiloxano sobre el pigmento por recubrir. En este caso, el tiempo de acción debe estar entre 15 minutos y 240 minutos.

[0243] En otras realizaciones se prefiere especialmente que a la aplicación del heteropolisiloxano no le siga
45 una etapa de endurecimiento, especialmente un endurecimiento térmico, de la capa de siloxano.

[0244] En otras realizaciones, el heteropolisiloxano presenta menos del 0,5 % en peso de alcoholes, que se liberan durante la preparación del heteropolisiloxano debido a hidrólisis y/o condensación.

50 **[0245]** Sorprendentemente, se ha demostrado además que el heteropolisiloxano está esencialmente hidrolizado, preferentemente por completo. A pesar de la reducida posibilidad de una reacción o reticulación posterior, este tipo de heteropolisiloxanos ofrecen predominantemente mejores resultados.

[0246] Preferentemente, los heteropolisiloxanos empleados según la invención presentan un contenido de
55 disolventes orgánicos volátiles inferior al 0,3 % en peso, con respecto al peso total del heteropolisiloxano.

[0247] Preferentemente, el heteropolisiloxano se emplea en forma de formulación acuosa. Típicamente, en la mayoría de las utilidades se prefiere que la formulación acuosa que comprende el heteropolisiloxano contenga las menores cantidades posibles de COV (compuestos orgánicos volátiles), como el alcohol que se produce

normalmente en la reacción de los monómeros de silano. En otras realizaciones se prefiere que las formulaciones acuosas contengan menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, con mayor preferencia menos del 0,5 % en peso, aún con mayor preferencia menos del 0,1 % en peso de COV, en cada caso con respecto al peso de la formulación acuosa. Idealmente, se emplean formulaciones acuosas que no contienen ningún COV.

5

[0248] Preferentemente, el alcohol que se produce en la condensación de los monómeros de silano se retira continuamente de la mezcla de reacción.

[0249] La preparación de la capa de recubrimiento envolvente según la invención que comprende al menos un óxido metálico se realiza mediante el procedimiento sol-gel.

10

[0250] En otras realizaciones, el óxido metálico de la al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico se elige esencialmente, preferentemente por completo, del grupo compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de circonio, óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cromo, óxido de estaño, óxido de molibdeno, sus oxihidratos, sus hidróxidos y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente los óxidos metálicos según la invención del grupo compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio y mezclas de los mismos, en que los óxidos metálicos mencionados anteriormente comprenden también sus oxihidratos e hidróxidos. Ha resultado especialmente ventajoso el uso de óxidos de silicio como dióxido de silicio, hidróxido de silicio y/o oxihidrato de silicio.

15

[0251] Además, se ha demostrado que, mediante la combinación según la invención de la aplicación del heteropolisiloxano precondensado sobre la capa de recubrimiento envolvente con contenido de óxido metálico, se consiguen ya muy buenos resultados con el uso de una capa sencilla compuesta esencialmente de óxido metálico. Por lo tanto, en otras realizaciones, la al menos una capa de recubrimiento sobre la que se aplica al menos un heteropolisiloxano precondensado se compone esencialmente de óxido metálico, preferentemente de óxido de silicio.

[0252] Por el contrario, las propiedades de alta calidad, por ejemplo, en relación con la estabilidad, se consiguen mediante el empleo de una capa mixta inorgánica/orgánica más compleja. Por lo tanto, en otras realizaciones, la capa de recubrimiento aplicada que comprende al menos un óxido metálico se compone de una capa mixta inorgánica/orgánica. Se prefiere especialmente que la capa mixta inorgánica/orgánica mencionada anteriormente comprenda óxido de silicio. Preferentemente, el óxido metálico contenido en la capa mixta inorgánica/orgánica se compone esencialmente de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio o sus mezclas.

20

[0253] En otras realizaciones, el procedimiento comprende la aplicación de al menos otra capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico.

[0254] En otras realizaciones, el procedimiento comprende la aplicación de al menos otra capa de recubrimiento que se compone esencialmente de al menos un polímero orgánico. La capa en cuestión está colocada entre la al menos una capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico y el sustrato metálico.

25

[0255] Según otras realizaciones preferidas, el al menos un polímero orgánico se compone esencialmente de un polímero que se elige del grupo compuesto de poliácrlato, polimetacrilato, poliácrlamida, poliácrlonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poliamida, polialqueno, polidieno, polialquino, polialquilenglicol, resina epoxídica, poliéster, poliéter, polioli, poliuretano, policarbonato, poli(tereftalato de etileno) y mezclas de los mismos. Han resultado especialmente ventajosas las capas de polímero en las que el polímero orgánico se elige esencialmente del grupo compuesto de poliácrlato, polimetacrilato, poliuretano, poliéster y mezclas de los mismos, con mayor preferencia del grupo compuesto de poliácrlato, polimetacrilato y mezclas de los mismos.

30

[0256] En otras realizaciones, las capas de recubrimiento especificadas se aplican en una reacción en un solo recipiente.

[0257] En otras realizaciones, la preparación de la capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico se finaliza, al menos en su mayor parte, antes de aplicar el recubrimiento con al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano. Por la preparación de la capa de recubrimiento "finalizada en su mayor parte" se entiende, en el sentido de la presente invención, que no más del 30 % en peso de los reactantes del recubrimiento sigue siendo reactivo. Preferentemente menos del 15 % en peso, con

35

mayor preferencia menos del 5 % en peso de los reactantes sigue siendo reactivo. La determinación de la cantidad se realiza a partir de las cantidades de reactantes reactivos que aún se encuentran en disolución.

[0258] En otras realizaciones se emplea al menos un tetraalcoxisilano o el oligómero de al menos un tetraalcoxisilano en la preparación de al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico. Los grupos alcoxi del tetraalcoxisilano pueden elegirse independientemente entre sí, por ejemplo, del grupo de los grupos alcoxi C1-C4. Sin embargo, los grupos tetraalcoxisilano con al menos tres, preferentemente al menos cuatro grupos alcoxi idénticos representan tetraalcoxisilanos preferidos especialmente. Preferentemente, los tetraalcoxisilanos se eligen del grupo compuesto de tetraetoxisilano y oligómeros de tetraetoxisilano.

[0259] En otras realizaciones se emplea un silano organofuncional en la preparación de al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico. En otras realizaciones se elige como fase líquida un disolvente del grupo compuesto de agua, alcoholes, glicoléteres, cetonas, ésteres de acetato, gasolina blanca y mezclas de los mismos.

[0260] En otras realizaciones, la temperatura de reacción en las etapas (b) a (e) está en el intervalo de 0 °C a 180 °C, preferentemente de 40 °C a 120 °C, con mayor preferencia en el intervalo de 60 °C a 100 °C.

[0261] En otras realizaciones, el pH en las etapas (c1) o (d2) está en el intervalo de 2 a 4 y en la etapa (e) en el intervalo de 8 a 9.

[0262] En otras realizaciones se prefiere especialmente que los pigmentos metálicos recubiertos según la invención, especialmente los descritos en las reivindicaciones, se preparen según los procedimientos mencionados anteriormente y preferentemente según sus realizaciones específicas. En este caso, se prefieren especialmente las variantes de los procedimientos expuestas en las reivindicaciones y los aspectos siguientes.

[0263] Además, la invención se refiere a un agente de recubrimiento que contiene pigmentos metálicos recubiertos que se eligen del grupo compuesto de pigmentos metálicos recubiertos según una de las reivindicaciones o los aspectos, así como pigmentos metálicos preparados mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones o los aspectos.

[0264] En otras realizaciones, el agente de recubrimiento se elige del grupo compuesto de barnices acuosos, barnices con disolventes y barnices en polvo. Un agente de recubrimiento preferido especialmente para los pigmentos ferromagnéticos recubiertos según la invención son barnices en polvo.

[0265] Además, la invención se refiere a un objeto que presenta pigmentos metálicos con recubrimiento, también denominados pigmentos metálicos recubiertos, según una de las reivindicaciones o los aspectos.

[0266] Según un aspecto 1, la presente invención se refiere a un pigmento metálico con sustrato metálico y recubrimiento, en que el recubrimiento comprende al menos una primera capa de recubrimiento envolvente del pigmento metálico que comprende al menos un óxido metálico y al menos una segunda capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano, en que el término óxido metálico también comprende oxihidratos e hidróxidos, en que el al menos un heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y fenilsilanos, el heteropolisiloxano se aplica en forma precondensada sobre la al menos una primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico y el heteropolisiloxano representa la capa de recubrimiento más exterior el pigmento metálico. Preferentemente, los pigmentos metálicos son pigmentos metálicos en forma de laminillas.

[0267] Según un aspecto 2 de la presente invención, preferentemente, el pigmento metálico recubierto según el aspecto 1 tiene forma de laminillas.

[0268] Según un aspecto 3 de la presente invención, preferentemente, el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 2 presenta un recubrimiento con un grosor medio en el intervalo de 20 a 160 nm. La determinación del grosor del recubrimiento se realiza mediante microscopía electrónica de barrido.

[0269] Según un aspecto 4 de la presente invención, preferentemente, el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 3 no presenta ninguna capa de recubrimiento compuesta de un polímero termosensible, preferentemente un polímero orgánico. Con mayor preferencia, el pigmento metálico recubierto no presenta ninguna

capa de recubrimiento compuesta esencialmente de al menos un polímero termosensible, preferentemente al menos un polímero orgánico.

[0270] Según un aspecto 5 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 4, el heteropolisiloxano preconcondensado no se aplica sobre una capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico que representa un producto de oxidación del pigmento metálico y es de un grosor inferior a 20 nm. Preferentemente, la primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico no representa un producto de oxidación del pigmento metálico.

[0271] Según un aspecto 6 de la presente invención, preferentemente, el sustrato metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 5 es un núcleo metálico.

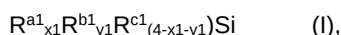
[0272] Según un aspecto 7 de la presente invención, preferentemente, el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 6 presenta un contenido de metanol inferior al 1 % en peso, con respecto al peso total del pigmento. Se prefiere especialmente que los pigmentos metálicos según la invención solo presenten componentes traza de metanol.

[0273] Según un aspecto 8 de la presente invención, preferentemente, el recubrimiento del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 7 presenta un contenido de óxido metálico de al menos el 43 % en peso, preferentemente de al menos el 65 % en peso, con mayor preferencia de al menos el 82 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del recubrimiento.

[0274] Según un aspecto 9 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 8, al menos el 87 % en peso, preferentemente al menos el 93 % en peso, con mayor preferencia al menos el 97 % en peso de los componentes monoméricos de silano del heteropolisiloxano preconcondensado, en cada caso con respecto al peso total del heteropolisiloxano, se elige del grupo compuesto de aminosilanos, alquilsilanos y mezclas de los mismos.

[0275] Según un aspecto 10 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 9, el al menos un componente de aminosilano se elige en al menos el 92 % en peso, con respecto al peso total de los componentes de aminosilano contenidos en el heteropolisiloxano, preferentemente por completo, del grupo compuesto de $(H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$ ((3-aminopropil)(trimetoxi)silano, AMMO), $(H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3)$ ((3-aminopropil)(triethoxi)silano, AMEO), $(H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$ ((N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(trimetoxi)silano, DAMO), (N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(triethoxi)silano) y mezclas de los mismos.

[0276] Según un aspecto 11 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 10, el al menos un aminosilano se elige del grupo de los aminosilanos según la fórmula (I):



en que los restos R^{a1} se eligen independientemente entre sí entre grupos funcionales sustituidos con al menos un grupo nitrogenado, en que el grupo funcional se elige del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C16, grupos alquenoilo C2-C8, grupos alquinoilo C2-C8, grupos fenilo, grupos alquilarilo C7-C12 y grupos arilalquilo C7-C12, los restos R^{b1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C18 sin sustituir, ramificados o sin ramificar, preferentemente grupos alquilo C1-C16, grupos alquenoilo C2-C8, grupos alquinoilo C2-C8, grupos fenilo, grupos arilalquilo C7-C12, grupos alquilarilo C7-C12 y mezclas de los mismos, los restos R^{c1} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi, $x1$ es 1, 2 o 3 e $y1$ se elige del grupo de los números enteros de 0 a $(3 - x1)$.

[0277] Preferentemente, al menos el 95 % en peso de los componentes de aminosilano, con respecto al peso total de los componentes de aminosilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los componentes de aminosilano se eligen entre los silanos mencionados anteriormente. Además, se prefiere que $x1$ se elija entre 1 y 2 y que $y1$ se elija del grupo de los números enteros de 0 a $(2 - x1)$.

[0278] Según un aspecto 12 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 11, los restos R^{a1} se eligen independientemente entre sí entre grupos funcionales sustituidos con al menos un grupo nitrogenado, en que el grupo funcional se elige del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C5, grupos alquenoilo C2-C5 y grupos alquinoilo C2-C5, los restos R^{b1} se eligen independientemente entre

sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C4 sin sustituir, ramificados o sin ramificar, grupos alqueno C2-C4, grupos alquino C2-C4 y grupos fenilo, y los restos R^{c1} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi C1-C4. Preferentemente, los grupos R^{c1} se eligen del grupo compuesto de metoxi y etoxi.

- 5 **[0279]** Según un aspecto 13 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 12, el al menos un grupo nitrogenado de R^{a1} se elige del grupo compuesto de $-NH_{(2-r1)}R^{d1}_{r1}$ y $-(NH_{(3-s1)}R^{d1}_{s1})^+$, en que $r1$ se elige entre los números enteros de 0 a 2 y $s1$ entre los números enteros 0 a 3, y los restos R^{d1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C16, grupos alqueno C2-C8, grupos alquino C2-C8, anillos de fenilo, grupos arilalquilo C7-C12, grupos alcoxialquilo C7-C12, grupos dialquilendiamino y grupos trialkilentriamino, así como alquenos y heteroalquenos saturados e insaturados como $-(CH_2)_3-$, $-(CH_3)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-CH=CH-CH=CH-$ o $-CH=N-(CH_2)_2-$, en caso de que $r1$ o $s1 \geq 2$, en que los heteroátomos en los heteroalquenos se eligen entre N y O. Preferentemente, los heteroátomos de los heteroalquenos son átomos de nitrógeno. Los sustituyentes de los grupos mencionados anteriormente presentes en su caso se eligen preferentemente entre sustituyentes nitrogenados como $-NH_{(2-t1)}R^{e1}_{t1}$ y $-(NH_{(2-u1)}R^{e1}_{u1})^+$, en que $t1$ se elige entre los números enteros de 0 a 2 y $u1$ se elige entre los números enteros de 0 a 3, y los restos R^{e1} se eligen del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C4. Se prefiere especialmente que los restos R^{d1} mencionados anteriormente no estén sustituidos.

- 20 **[0280]** Según un aspecto 14 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 13, los restos R^{d1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C4, grupos alqueno C2-C4, grupos alquino C2-C4, anillos de fenilo, grupos arilalquilo C7-C8, grupos alcoxialquilo C7-C8, grupos dialquilendiamino y grupos trialkilentriamino, así como alquenos C4-C7 y heteroalquenos C3-C6 saturados e insaturados como $-(CH_2)_3-$, $-(CH_3)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-CH=CH-CH=CH-$ o $-CH=N-(CH_2)_2-$, en caso de que $r1$ o $s1 \geq 2$, en que los heteroátomos en los heteroalquenos se eligen entre N y O.

- 30 **[0281]** Según un aspecto 15 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 14, el al menos un grupo nitrogenado de R^{a1} se elige del grupo compuesto de $-NH_{(2-r1)}R^{d1}_{r1}$ y $-(NH_{(3-s1)}R^{d1}_{s1})^+$, en que $r1$ se elige entre los números enteros de 0 a 2 y $s1$ entre los números enteros 0 a 3, y los restos R^{d1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C8 sustituidos y sin sustituir, preferentemente grupos alquilo C1-C4, en que los sustituyentes se eligen del grupo compuesto de $-NH_{(2-t1)}R^{e1}_{t1}$ y $-(NH_{(3-u1)}R^{e1}_{u1})^+$, en que $t1$ se elige entre los números enteros de 0 a 2 y $u1$ se elige entre los números enteros de 0 a 3, y los restos R^{e1} se eligen independientemente entre sí del grupo compuesto de grupos alquilo C1-C4 sin sustituir y grupos aminoalquilo C1-C4.

- 35 **[0282]** Según un aspecto 16 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 15, el al menos un alquilsilano se elige del grupo compuesto de (metil)(trialcoxi)silano, (etil)(trialcoxi)silano, (n-propil)(trialcoxi)silano, (i-propil)(trialcoxi)silano, (n-butil)(trialcoxi)silano, (i-butil)(trialcoxi)silano, (n-octil)(trialcoxi)silano, (i-octil)(trialcoxi)silano, (decil)(trialcoxi)silano, (dodecil)(trialcoxi)silano, (hexadecil)(trialcoxi)silano y (dimetil)(dialcoxi)silano, en que alcoxi representa metoxi, etoxi y mezclas de los mismos.

- 40 **[0283]** Según un aspecto 17 de la presente invención, preferentemente, en el pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 16, el al menos un alquilsilano presenta una estructura según la fórmula (II)



- 45 en que los restos R^{a2} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alquilo C1-C8 sin sustituir, preferentemente grupos alquilo C1-C16, los restos R^{b2} se eligen independientemente entre sí del grupo de los grupos alcoxi y $x2$ se elige entre 1 y 2. Preferentemente, al menos el 95 % en peso de los componentes de alquilsilano, con respecto al peso total de los componentes de alquilsilano contenidos en el heteropolisiloxano, con mayor preferencia todos los alquilsilanos se eligen entre los silanos mencionados anteriormente.

- 50 **[0284]** Según un aspecto 18 de la presente invención, preferentemente, los componentes monoméricos de silano del heteropolisiloxano del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 17 no comprenden más del 10 % en peso, con mayor preferencia no más del 6 % en peso, aún con mayor preferencia no más del 4 % en peso y aún con mayor preferencia no más de trazas de componentes de epoxisilano, con respecto al peso total del heteropolisiloxano.

[0285] Según un aspecto 19 de la presente invención, preferentemente, el heteropolisiloxano del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 18 está totalmente hidrolizado según uno de los aspectos

anteriores.

[0286] Según un aspecto 20 de la presente invención, preferentemente, la al menos una primera capa de recubrimiento, con mayor preferencia todas las primeras capas de recubrimiento que contienen el óxido metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 19 se componen de al menos un óxido metálico que tiene preferentemente un bajo índice de refracción.

[0287] Según un aspecto 21 de la presente invención, preferentemente, el óxido metálico de la al menos una primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 20 se elige del grupo compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de circonio, óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cromo, óxido de estaño, óxido de molibdeno y mezclas de los mismos, en que los óxidos metálicos mencionados anteriormente comprenden también sus oxihidratos e hidróxidos. Preferentemente, el óxido metálico se elige del grupo compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio y mezclas de los mismos, en que los óxidos metálicos mencionados anteriormente comprenden también sus oxihidratos e hidróxidos.

[0288] Según un aspecto 22 de la presente invención, preferentemente, el óxido metálico de la al menos una capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 21 se elige esencialmente del grupo compuesto de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio y mezclas de los mismos.

[0289] Según un aspecto 23 de la presente invención, preferentemente, el núcleo metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 22 se compone esencialmente de aluminio y el recubrimiento comprende al menos una primera capa de recubrimiento compuesta esencialmente de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio o sus mezclas.

[0290] Según un aspecto 24 de la presente invención, preferentemente, la al menos una primera capa de recubrimiento del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 23 sobre la que se aplica el al menos un heteropolisiloxano se compone esencialmente de al menos un óxido metálico. Preferentemente, la capa en cuestión se compone de al menos un óxido metálico.

[0291] Según un aspecto 25 de la presente invención, preferentemente, la al menos una capa individual de polímero esencialmente solo orgánica del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 24 se elige del grupo compuesto de poliacrilato, polimetacrilato o mezclas de los mismos. Esta capa de polímero esencialmente solo orgánica está colocada entre el pigmento metálico y la al menos una primera capa de recubrimiento que contiene al menos un óxido metálico, sobre la que se aplica la segunda capa de recubrimiento con o de heteropolisiloxano.

[0292] Según un aspecto 26 de la presente invención, preferentemente, el metal del sustrato metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 25 se compone en su mayor parte de un metal que se elige del grupo compuesto de aluminio, cobre, hierro, cinc, estaño, titanio, cromo, cobalto, plata, acero fino, níquel, antimonio, magnesio, circonio, silicio, boro y mezclas de los mismos.

[0293] Según un aspecto 27 de la presente invención, preferentemente, el metal del sustrato metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 26 se compone en al menos el 60 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de un metal ferromagnético. Preferentemente, el metal del sustrato metálico del pigmento metálico según uno de los aspectos 1 a 26 se compone en al menos el 60 % en peso de hierro, cobalto, níquel y mezclas de los mismos.

[0294] Según un aspecto 28 de la presente invención, preferentemente, el metal ferromagnético del pigmento metálico recubierto según el aspecto 27 se elige del grupo compuesto de hierro, cobalto, níquel y mezclas de los mismos.

[0295] Según un aspecto 29 de la presente invención, preferentemente, el metal del sustrato metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 28 se compone en al menos el 60 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de hierro.

[0296] Según un aspecto 30 de la presente invención, preferentemente, el metal del sustrato metálico del pigmento metálico según uno de los aspectos 1 a 29 se compone en al menos el 95 % en peso, con respecto al

peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de un metal que se elige del grupo compuesto de aluminio, hierro, cinc, estaño, plata, oro, cobre, cromo, titanio y mezclas de los mismos, preferentemente del grupo compuesto de aluminio, hierro, cobre, cinc y mezclas de los mismos.

5 **[0297]** Según un aspecto 31 de la presente invención, preferentemente, las mezclas de metales del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 30 se eligen del grupo compuesto de latón (bronce dorado), aleaciones de cinc-magnesio y acero.

10 **[0298]** Según un aspecto 32 de la presente invención, preferentemente, el metal del sustrato metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 31 se compone en al menos el 95 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de un metal que se elige del grupo compuesto de aluminio, hierro, cinc, acero, cobre y latón.

15 **[0299]** Según un aspecto 33 de la presente invención, preferentemente, el núcleo metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 32 se compone de hierro carbonílico en forma de laminillas, preferentemente de hierro carbonílico reducido.

20 **[0300]** Según un aspecto 34 de la presente invención, preferentemente, el metal del sustrato metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 33 se compone en al menos el 95 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de un metal que se elige del grupo compuesto de aluminio, cobre y latón.

25 **[0301]** Según un aspecto 35 de la presente invención, preferentemente, el metal del sustrato metálico del pigmento metálico según uno de los aspectos 1 a 34 se compone en al menos el 95 % en peso, con respecto al peso del metal del sustrato metálico sin oxígeno, de aluminio.

[0302] Según un aspecto 36 de la presente invención, preferentemente, el sustrato metálico del pigmento metálico según uno de los aspectos 1 a 35 es un núcleo metálico.

30 **[0303]** Según un aspecto 37 de la presente invención, preferentemente, el núcleo metálico del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 36 es un pigmento metálico obtenido por molienda con un valor h_{50} en el intervalo de 20 a 100 nm, un factor de forma de al menos 200 y una distribución relativa del grosor con un valor ΔH en el intervalo del 30 al 140 %, preferentemente del 70 al 130 % o un pigmento metálico obtenido mediante un procedimiento PVD.

35 **[0304]** Según un aspecto 38 de la presente invención, preferentemente se aplica al menos una primera capa de recubrimiento envolvente del pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 1 a 37, que comprende al menos un óxido metálico, mediante un proceso sol-gel.

40 **[0305]** Según un aspecto 39 de la presente invención, preferentemente hay presente una pluralidad de pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 38.

45 **[0306]** Según un aspecto 40 de la presente invención, preferentemente, los pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 39 presentan un valor D_{50} en el intervalo de 2 μm a 66 μm , preferentemente de 4 μm a 50 μm , con mayor preferencia de 8 μm a 47 μm .

[0307] Según un aspecto 41 de la presente invención, preferentemente, los pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 40 presentan un valor D_{90} en el intervalo de 10 μm a 81 μm , con mayor preferencia de 16 μm a 80 μm , aún con mayor preferencia de 21 μm a 79 μm .

50 **[0308]** Según un aspecto 42 de la presente invención, preferentemente, los pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 41 presentan un valor D_{10} en el intervalo de 0,5 μm a 34 μm , con mayor preferencia en el intervalo de 1 μm a 29 μm , aún con mayor preferencia en el intervalo de 2 μm a 27 μm .

55 **[0309]** Según un aspecto 43 de la presente invención, preferentemente, los pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 42 presentan un valor D_{10} en el intervalo de 0,5 μm a 34 μm , un valor D_{50} en el intervalo de 2 μm a 66 μm y un valor D_{90} en el intervalo de 10 μm a 81 μm .

[0310] Según un aspecto 44 de la presente invención, preferentemente, los pigmentos metálicos recubiertos

según uno de los aspectos 1 a 43 presentan una amplitud ΔD , que se define de la manera siguiente: $\Delta D = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$, en el intervalo de 0,6 a 2,1, preferentemente de 0,7 a 1,9, con mayor preferencia de 0,75 a 1,7.

[0311] Según un aspecto 45 de la presente invención, preferentemente, los pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 44 presentan un valor h_{50} en el intervalo de 15 nm a 2 μ m, preferentemente de 20 nm a 370 nm, con mayor preferencia de 20 nm a 240 nm, en que el recuento de grosores se realiza mediante microscopía electrónica de barrido.

[0312] Según un aspecto 46 de la presente invención, preferentemente, los pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 45 presentan una relación de aspecto (D_{50}/h_{50}) en el intervalo de 1.500:1 a 10:1, preferentemente de 1.200:1 a 15:1, con mayor preferencia de 950:1 a 25:1.

[0313] Según un aspecto 47, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de pigmentos metálicos recubiertos que comprende

- proporcionar un pigmento metálico,
- crear una primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico sobre el pigmento metálico, y
- aplicar al menos una segunda capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano sobre la primera capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico,

en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos, en que una capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano representa la capa más exterior del pigmento metálico y

en que el al menos un heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo de los alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos y el heteropolisiloxano se usa en forma precondensada. Preferentemente, el pigmento metálico tiene forma de laminillas.

[0314] Según un aspecto 48 de la presente invención, preferentemente, el pigmento metálico recubierto obtenido en el procedimiento según el aspecto 47 tiene forma de laminillas.

[0315] Según un aspecto 49 de la presente invención, preferentemente, la primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico, aplicada en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 48, se compone esencialmente de óxido metálico.

[0316] Según un aspecto 50 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 49, preferentemente, el heteropolisiloxano se elige del grupo de los heteropolisiloxanos según uno de los aspectos 9 a 19.

[0317] Según un aspecto 51 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 50, preferentemente, el óxido metálico de la al menos una primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico se elige del grupo compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de circonio, óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cromo, óxido de estaño, óxido de molibdeno, sus oxihidratos, sus hidróxidos y mezclas de los mismos.

[0318] Según un aspecto 52 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 51, preferentemente, la primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico se prepara mediante un procedimiento sol-gel.

[0319] Según un aspecto 53 de la presente invención, preferentemente, el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 52 comprende la aplicación de al menos otra capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico.

[0320] Según un aspecto 54 de la presente invención, preferentemente, el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 53 comprende la aplicación de una capa de recubrimiento que se compone esencialmente de un polímero orgánico. En ello, la capa de recubrimiento que se compone esencialmente de un polímero orgánico se aplica como recubrimiento previo antes de la aplicación de la al menos una primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico.

[0321] Según un aspecto 55 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 54, preferentemente, la creación de la primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico se finaliza, al menos en su mayor parte, antes de aplicar el recubrimiento con la al menos una segunda capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano.

5

[0322] Según un aspecto 56 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 55, preferentemente se usa al menos un tetraalcoxisilano o un oligómero de al menos un tetraalcoxisilano en la preparación de al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico. Preferentemente, el tetraalcoxisilano se elige del grupo compuesto de tetraetoxisilano y oligómeros de tetraetoxisilano.

10

[0323] Según un aspecto 57 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 56, preferentemente, el heteropolisiloxano se aplica como capa más externa sobre una capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico.

15 **[0324]** Según un aspecto 58 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 57, preferentemente, el heteropolisiloxano presenta menos del 0,5 % en peso de alcoholes que se liberan durante la preparación del heteropolisiloxano debido a hidrólisis y/o condensación.

[0325] Según un aspecto 59 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 20 58, preferentemente, el metal del sustrato metálico se compone en su mayor parte de un metal que se elige del grupo compuesto de aluminio, cobre, hierro, cinc, estaño, titanio, cromo, cobalto, plata, acero fino, níquel, antimonio, magnesio, circonio, silicio, boro y mezclas de los mismos.

25 **[0326]** Según un aspecto 60 de la presente invención, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 59, preferentemente, la mezcla de metales se elige del grupo compuesto de latón (bronce dorado), aleaciones de cinc-magnesio y acero.

30 **[0327]** Según un aspecto 61 de la presente invención, preferentemente, en el procedimiento según uno de los aspectos 47 a 60, la temperatura de reacción en las etapas (b) a (e) está en el intervalo de 0 °C a 180 °C, preferentemente de 40 °C a 120 °C, con mayor preferencia en el intervalo de 60 °C a 100 °C.

[0328] Según un aspecto 62, la presente invención se refiere a un pigmento metálico recubierto que se prepara mediante un procedimiento según uno de los aspectos 47 a 61. Preferentemente, el pigmento metálico recubierto consiste en una pluralidad de pigmentos metálicos recubiertos. Se prefiere especialmente que los 35 pigmentos metálicos recubiertos mencionados anteriormente presenten las características según uno de los aspectos 1 a 46.

[0329] Según un aspecto 63, la presente invención se refiere al uso de al menos un heteropolisiloxano precondensado para mejorar las propiedades de utilización como, por ejemplo, el aumento de la estabilidad de los 40 pigmentos metálicos, la mejora de la aplicabilidad y orientabilidad de los pigmentos metálicos en barnices líquidos o barnices en polvo, especialmente en barnices en polvo, la reducción de la tendencia a la aglomeración de los pigmentos metálicos, la mejora de la orientación de los pigmentos metálicos en sistemas de barnices o combinaciones de las mismas, en que los pigmentos metálicos presentan al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e 45 hidróxidos, y el heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos. Preferentemente, el heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de alquilsilano. Se prefiere especialmente que el aminosilano y el alquilsilano se elijan según uno de los aspectos 9 a 17.

50 **[0330]** Según un aspecto 64 de la presente invención, preferentemente, en el uso según el aspecto 62, el heteropolisiloxano se aplica como la capa más exterior sobre una primera capa de recubrimiento envolvente que comprende al menos un óxido metálico.

[0331] Según un aspecto 65 de la presente invención, preferentemente, el pigmento metálico según uno de 55 los aspectos 63 a 64 comprende al menos una capa mixta inorgánica/orgánica.

[0332] Según un aspecto 66 de la presente invención, preferentemente, en el uso según uno de los aspectos 63 a 65, el heteropolisiloxano se aplica sobre una capa de recubrimiento que se compone esencialmente de óxido metálico.

[0333] Según un aspecto 67 de la presente invención, preferentemente, en el uso según uno de los aspectos 63 a 66, el óxido metálico de la al menos una capa de recubrimiento envolvente se elige esencialmente, con mayor preferencia por completo, del grupo compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de circonio, óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cromo, óxido de estaño, óxido de molibdeno, óxido de vanadio, así como sus oxihidratos, sus hidróxidos y mezclas de los mismos.

[0334] Según un aspecto 68, la presente invención se refiere preferentemente al uso de un pigmento metálico recubierto según uno de los aspectos 63 a 67 en un cosmético, un plástico o un agente de recubrimiento.

[0335] Según un aspecto 69 de la presente invención, preferentemente, en el uso según el aspecto 68, el agente de recubrimiento se elige del grupo compuesto de barnices líquidos, barnices en polvo y pinturas, como tintas de impresión y otras tintas.

[0336] Según un aspecto 70, la presente invención se refiere a un agente de recubrimiento que contiene pigmentos metálicos recubiertos que se eligen del grupo compuesto de pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 46 y pigmentos metálicos recubiertos preparados de acuerdo con un procedimiento según uno de los aspectos 47 a 61. Preferentemente, el agente de recubrimiento se elige del grupo compuesto de barnices acuosos, barnices con disolventes y barnices en polvo.

[0337] Según un aspecto 71, la presente invención se refiere a un objeto que contiene o presenta pigmentos metálicos recubiertos según uno de los aspectos 1 a 46 o pigmentos metálicos recubiertos preparados mediante un procedimiento según uno de los aspectos 47 a 61.

[0338] En otras realizaciones preferidas de los aspectos mencionados anteriormente, las indicaciones correspondientes de los aspectos subordinados no se refieren al metal del sustrato metálico ni al peso del metal del sustrato metálico, sino al núcleo metálico y al peso del núcleo metálico.

Figuras

[0339] La figura 1 muestra las curvas de secado de un polvo metálico recubierto según la invención según el ejemplo 3-1 (A) y según el ejemplo comparativo 3-2 (B), como se describe en el ejemplo de utilización 1. En este caso se representa la disminución de peso frente al tiempo de secado.

[0340] La figura 2 muestra una tabla de prueba para comprobar la capacidad de cubrición de un tipo PVD estándar con distintos recubrimientos después de su secado hasta polvo. En este caso A es Metalure A 31510, B el ejemplo 3-1 y C el ejemplo comparativo 3-2.

Ejemplo 1

[0341] Una cantidad de 300 g de pasta de pigmentos de efecto de aluminio (Silvershine S1500, Eckart GmbH: pigmentos de aluminio preparados por molienda de granalla de aluminio) con una distribución de tamaños de $D_{10} = 9 \mu\text{m}$, $D_{50} = 15 \mu\text{m}$, $D_{90} = 26 \mu\text{m}$ y una proporción de sólidos del 25 % en peso, con respecto al peso total de la pasta, se dispersó en 500 g de etanol durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 40 g de tetraetoxisilano, la suspensión se calentó en agitación a 80 °C y se le añadieron 13 g de trietilamina en 120 g de agua. Después de 6 horas se añadieron los componentes expuestos en la tabla siguiente disueltos en 20 g de agua y la mezcla de reacción se siguió agitando durante 2 horas más. Seguidamente, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y los pigmentos se aislaron mediante filtración. Los ejemplos 1-5 a 1-8 y 1-20 a 1-22 se prepararon según las instrucciones de síntesis de los heteropolisiloxanos precondensados según el ejemplo M a continuación. Los silanos monoméricos según el ejemplo comparativo 1-19 se trataron de manera análoga, pero sin la adición de agua. Los silanos monoméricos según el ejemplo 1-23 se añadieron de manera análoga a los heteropolisiloxanos precondensados directamente al pigmento metálico y sin precondensar.

Tabla 1: recubrimiento de Silvershine S1500

Ejemplo 1-1	4 g Hydrosil 2909 (alquilsilano, aminosilano; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo 1-2	2 g Hydrosil 2909
Ejemplo 1-3	6 g Hydrosil 2909
Ejemplo comparativo 1-4	1,3 g metiltrietoxisilano (Dynasylan MTES; Evonik Industries AG, Alemania)

	2,7 g 3-aminopropiltriethoxisilano (Dynasylan AMEO; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo 1-5	3,2 g Hydrosil 2909
Ejemplo 1-6	15 mmol heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO ((N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(trimetoxi)silano) y hexadeciltrimetoxisilano)*
Ejemplo 1-7	15 mmol heteropolisiloxano (relación molar DAMO:hexadeciltrimetoxisilano = 2,5:1)*
Ejemplo 1-8	15 mmol heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y octiltriethoxisilano)*
Ejemplo 1-9	15 mmol heteropolisiloxano (relación molar DAMO:octiltriethoxisilano = 2,5:1)*
Ejemplo 1-10	15 mmol heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y feniltrimetoxisilano)*
Ejemplo 1-11	15 mmol heteropolisiloxano (relación molar DAMO:feniltrimetoxisilano = 2,5:1)*
Ejemplo 1-12	15 mmol heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y viniltrimetoxisilano)*
Ejemplo 1-13	15 mmol heteropolisiloxano (relación molar DAMO:isobutiltrimetoxisilano = 2,5:1)*
Ejemplo 1-14	15 mmol de heteropolisiloxano (cantidad equimolar de AMEO (((3-aminopropil)(triethoxi)silano) y feniltrimetoxisilano)*
Ejemplo 1-15	15 mmol heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y metiltrimetoxisilano)*
Ejemplo 1-16	15 mmol heteropolisiloxano (cantidad equimolar de AMEO y octiltriethoxisilano)*
Ejemplo 1-17	15 mmol heteropolisiloxano (relación molar DAMO:octiltriethoxisilano: metiltrimetoxisilano = 2:1:1)*
Ejemplo 1-18	15 mmol heteropolisiloxano (relación molar DAMO:feniltrimetoxisilano: metiltrimetoxisilano = 2:1:1)*
Ejemplo comparativo 1-19	15 mmol silano monomérico (cantidad equimolar de DAMO y hexadeciltrimetoxisilano)*
Ejemplo 1-20	15 mmol heteropolisiloxano (relación molar DAMO:metiltrimetoxisilano = 2,5:1)*
Ejemplo 1-21	15 mmol heteropolisiloxano (cantidad equimolar de AMEO e isobutiltrimetoxisilano)*
Ejemplo 1-22	15 mmol heteropolisiloxano (cantidad equimolar de AMEO y metiltrimetoxisilano)*
Ejemplo comparativo 1-23	15 mmol silano monomérico (cantidad equimolar de DAMO y hexadeciltrimetoxisilano)*
*Los mmol indicados se refieren a la cantidad molar total de los monómeros contenidos.	

Ejemplo 2

- [0342] Una cantidad de 4.000 g de pasta de pigmentos de efecto de aluminio (Metallux 2156, Eckart GmbH: 5 pigmentos de aluminio preparados por molienda de granalla de aluminio) con una distribución de tamaños de $D_{10} = 9 \mu\text{m}$, $D_{50} = 17 \mu\text{m}$, $D_{90} = 28 \mu\text{m}$ y una proporción de sólidos del 60 % en peso, con respecto al peso total de la pasta, se dispersó en 7.500 g de etanol durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 800 g de tetraethoxisilano, la suspensión se calentó en agitación a 80 °C y se le añadieron 260 g de trietilamina en 500 g de agua. Después de 6 horas se añadieron los componentes expuestos en la tabla siguiente disueltos en 200 g de agua 10 y la mezcla de reacción se siguió agitando durante 2 horas más. Seguidamente, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y los pigmentos se aislaron mediante filtración.

Tabla 2: recubrimiento de Metallux 2156

Ejemplo 2-1	65 g Hydrosil 2909 (alquilsilano, aminosilano; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo comparativo 2-2	21,1 g metiltriethoxisilano (Dynasylan MTES; Evonik Industries AG, Alemania) 43,9 g 3-aminopropiltriethoxisilano (Dynasylan AMEO; Evonik Industries AG, Alemania)

15 Ejemplo 3

- [0343] Una cantidad de 250 g de pasta de pigmentos de efecto de aluminio PVD (Metalure A 31510, Eckart GmbH) con una distribución de tamaños de $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ y una proporción de sólidos del 15 % en peso, con respecto al peso total de la pasta, se dispersó en 600 g de etanol durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación,

se añadieron 18 g de tetraetoxisilano, la suspensión se calentó en agitación a 80 °C y se le añadieron 110 g de trietilamina en 500 g de agua. Después de 6 horas se añadieron los componentes expuestos en la tabla siguiente disueltos en 200 g de agua y la mezcla de reacción se siguió agitando durante 2 horas más. Seguidamente, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y los pigmentos se aislaron mediante filtración.

5

Tabla 3: recubrimiento de Metalure A 31510

Ejemplo 3-1	2 g Hydrosil 2909 (alquilsilano, aminosilano; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo comparativo 3-2	1,5 g octiltrietoxisilano (Dynasylan OCTEO; Evonik Industries AG, Alemania) 0,5 g 3-aminopropiltrietoxisilano (Dynasylan AMEO; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo comparativo 3-3	2 g 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan MEMO; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo 3-4	2 g Hydrosil 2776 (alquilsilano, aminosilano; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo 3-5	2 g Hydrosil 2627 (alquilsilano, aminosilano; Evonik Industries AG, Alemania)

Ejemplo 4

- 10 [0344] Una cantidad de 286 g de pasta Ferricon 200 (Eckart GmbH, $D_{50} = 18 \mu\text{m}$: pigmentos de hierro preparados por molienda de granalla de hierro carbonílico) con una proporción de sólidos del 70 % se dispersó en 285 g de etanol y la mezcla se calentó a 80 °C. A continuación, se añadieron 140 g de tetraetoxisilano y una mezcla compuesta de 70 g de agua y 100 g de trietilamina. Después de 6 horas se añadieron en su caso los reactantes adicionales, véase la tabla, y se siguió agitando durante 6 horas más. Seguidamente, la mezcla de reacción se dejó
- 15 enfriar a temperatura ambiente y los pigmentos se aislaron mediante filtración.

Table 4: recubrimiento de Ferricon 200

	Reactantes adicionales
Ejemplo comparativo 4-1	-
Ejemplo comparativo 4-2	2 g (metacriloxipropil)(trimetoxi)silano (MEMO)
Ejemplo comparativo 4-3	4,5 g MEMO
Ejemplo 4-4	7,0 g Hydrosil 2776 (heteropolisiloxano precondensado; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo 4-5	13,0 g Hydrosil 2776
Ejemplo comparativo 4-6	2,0 g (N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(trimetoxi)silano (DAMO)
Ejemplo comparativo 4-7	4,5 g DAMO
Ejemplo 4-8	3 g Hydrosil 2776
Ejemplo 4-9	13 g Hydrosil 2909 (alquilsilano, aminosilano; Evonik Industries AG, Alemania)
Ejemplo 4-10	3 g Hydrosil 2909

Ejemplo de utilización 1: secado

20

- [0345] Para la determinación de la cinética de secado, se pesaron pastas de pigmentos metálicos y se observó la alteración de su peso durante el secado. La medición se realizó mediante un analizador de humedad IR-35 de Denver Instrument. De este modo, después de 30 minutos resultó un peso extrapolado de la parte no volátil (PNV) de las pastas de los pigmentos metálicos. Los valores de medida correspondientes y las pérdidas de peso
- 25 porcentuales corregidas con la PNV se exponen en la tabla 5.

Tabla 5: pérdida de peso durante el secado

min	Peso (A)	Peso (B)	Pérdida de peso (A) en %	Pérdida de peso (B) en %
1	99	99,1	100 %	100 %
2	97,4	98,1	98 %	99 %
3	93,7	96,1	94 %	96 %
4	87	92,3	87 %	91 %
5	78	87,9	77 %	86 %
6	67,5	82,2	65 %	78 %
7	51,2	75	47 %	69 %
8	40,8	69,8	35 %	62 %

9	34,8	63,5	29 %	54 %
10	24,8	58,3	17 %	48 %
11	16,7	53	8 %	41 %
12	11,1	47,7	2 %	34 %
13	9,2	42	0 %	27 %
14	9,1	36,7	0 %	20 %
15	9,1	31,7	0 %	13 %
20	9,1	22,4	0 %	1 %
30	9,1	21,3	0 %	0 %
A: ejemplo 3-1 B: ejemplo comparativo 3-2				

[0346] Por lo tanto, se demuestra una cinética de secado considerablemente mejorada en los pigmentos metálicos recubiertos según la invención.

5 Ejemplo de utilización 2: comportamiento de aglomeración

[0347] Para la determinación del comportamiento de aglomeración, la pasta en cuestión se secó. A continuación, se tamizaron 100 g de polvo de aluminio a través de un tamiz analítico con un ancho de malla de 71 µm. En este caso, no se forzó el paso, por ejemplo, mediante cepillado. El material remanente sobre el tamiz se pesó en una balanza con una precisión de 0,1 g.

Tabla 6: comportamiento de aglomeración

		Resto en el tamiz
Ejemplo 3-1	Hydrosil 2909	aprox. 20 %
Ejemplo comparativo 3-3	MEMO	aprox. 50 %
Ejemplo 3-4	Hydrosil 2776	aprox. 1 %
Ejemplo 3-5	Hydrosil 2627	aprox. 1 %

[0348] Por consiguiente, el uso de los heteropolisiloxanos según la invención reduce considerablemente la tendencia a la aglomeración de los pigmentos PVD.

Ejemplo de utilización 3: aplicación de barniz en polvo

[0349] Las pastas obtenidas se secaron al vacío a 100 °C con una ligera corriente de gas inerte y a continuación se tamizaron con un ancho de malla de 71 µm. El pigmento de efecto metálico respectivo se mezcló con el barniz en polvo Tiger (Tiger Coatings GmbH & Co. KG) y con el 0,2 % en peso de Aeroxid Alu C (Evonik) mediante un aparato ThermoMix durante 4 minutos a la velocidad 4. El grado de pigmentación fue del 5,0 % en peso, con respecto al peso total del barniz en polvo. La cantidad total de barniz en polvo en el mezclador fue de 300 g más 0,6 g e Aeroxid Alu C.

El aparato ThermoMix es un mezclador de cocina habitual en el comercio (Vorwerk). El aditivo Aeroxid Alu C son partículas de Al₂O₃ que en este caso de utilización asumieron la función de un antiapelmazante. Los barnices en polvo se aplicaron sobre una chapa de acero mediante el dispositivo OptiSelect (ITWGema) en una cabina de pulverización habitual en el comercio. Para evaluar las propiedades de aplicación, se pulverizó en la cabina durante 20 segundos según los parámetros indicados en la tabla 1, a continuación, se llevó a cabo el recubrimiento y después se evaluó comparativamente la adhesión a los electrodos y al disco de impacto. Este procedimiento permite sacar conclusiones sobre el comportamiento a largo plazo de los pigmentos durante un barnizado en condiciones prácticas.

Tabla 7: comportamiento en la aplicación de un barniz en polvo

	Aplicación	Observaciones
Ejemplo comparativo 4-1	(-) mala, el pigmento se cayó de la chapa	resistencia a la abrasión no aplicable, por no haber adhesión suficiente
Ejemplo comparativo 4-2	+	no resistente a la abrasión
Ejemplo comparativo 4-3	+	no resistente a la abrasión
Ejemplo 4-4	+	resistente a la abrasión
Ejemplo 4-5	+	resistente a la abrasión

Ejemplo comparativo 4-6	+	no resistente a la abrasión
Ejemplo comparativo 4-7	+	no resistente a la abrasión

[0350] Se demostró que los pigmentos del ejemplo comparativo 4-1, que solo presentan una capa de óxido de silicio, no se adhirieron a la chapa de acero en la aplicación del barniz en polvo y en lugar de ello se cayeron de la chapa.

5

Ejemplo de utilización 4: prueba de gasificación normal

[0351] Para una prueba de gasificación normal se suspendieron 15 g de pasta de pigmentos metálicos con un contenido de sólidos del 25 % en peso en 13 g de butilglicol con un tiempo de agitación de 5 minutos. A esta suspensión se le añadieron 14,4 g de aglutinante incoloro (ZK26-6826-4022, de BASF Coatings) y 0,6 g de una disolución de dimetiletanolamina al 10 % (disolvente: agua) y la mezcla se agitó durante 5 minutos.

[0352] Una cantidad de 23,45 g de la suspensión se introdujo en agitación en una mezcla de 233,1 g de barniz mixto lechoso/incoloro para ensayos de materiales de efecto (ZW42-6008-0101, de BASF Coatings), 37,5 g de una pasta roja de agua-barniz de base-arcilla (ZU560-329-0001, de BASF Coatings, que contiene óxido de hierro rojo, Fe_2O_3) y 6,0 g de una pasta negra de agua-barniz de base-arcilla (ZU42-5943-0001, de BASF Coatings, que contiene óxido de hierro negro, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$). A continuación, el pH de la suspensión se ajustó a 8,2 con una disolución de dimetiletanolamina al 10 % (disolvente: agua).

[0353] Una cantidad de 265 g de la composición anterior se introdujo en un frasco de gasificación, que se cerró con un medidor de burbuja de gas de cámara doble. El frasco de lavado de gases se calentó en un baño de agua a 40 °C durante una hora y se cerró herméticamente, y la prueba se llevó a cabo durante un máximo de 28 días. El volumen de gas producido se midió a partir del volumen de agua desplazado en la cámara superior del medidor de burbuja de gas. Se consideró pasada la prueba para una producción máxima de 10 ml de hidrógeno después de 28 días.

Tabla 8: prueba de gasificación normal

	Modificación superficial	Prueba de gasificación			
		7 días	14 días	21 días	28 días
Ejemplo 1-1	Hydrosil 2909		3,0 ml	2,0 ml	3,0 ml
EC 1-4	Dynasylan MTES, Dynasylan AMEO		5,3 ml	11,6 ml	gasificado
Ejemplo 1-5	Hydrosil 2909	0 ml			3 ml
Ejemplo 1-6	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y hexadeciltrimetoxisilano)	0 ml			2 ml
Ejemplo 1-7	Heteropolisiloxano (relación molar DAMO:hexadeciltrimetoxisilano = 2,5:1)	0 ml			1 ml
Ejemplo 1-8	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y octiltriethoxisilano)	0 ml			2 ml
Ejemplo 1-9	Heteropolisiloxano (relación molar DAMO:octiltriethoxisilano = 2,5:1)	0 ml			3 ml
Ejemplo 1-10	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y feniltrimetoxisilano)	0 ml			2 ml
Ejemplo 1-11	Heteropolisiloxano (relación molar DAMO:feniltrimetoxisilano = 2,5:1)	0 ml			1 ml
Ejemplo 1-12	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y viniltrimetoxisilano)	0 ml			1 ml
Ejemplo 1-13	Heteropolisiloxano (relación molar DAMO:isobutiltrimetoxisilano = 2,5:1)	0 ml			2 ml
Ejemplo 1-14	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de AMEO (((3-aminopropil)(triethoxi)silano) y feniltrimetoxisilano)	0 ml			2 ml
Ejemplo 1-15	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de DAMO y metiltrimetoxisilano)	1 ml			4 ml
Ejemplo 1-16	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de AMEO y octiltriethoxisilano)	0 ml			3 ml
Ejemplo 1-17	Heteropolisiloxano (relación molar	0 ml			2 ml

	DAMO:octiltrietoxisilano:metiltrimetoxisilano = 2:1:1)				
Ejemplo 1-18	Heteropolisiloxano (relación molar DAMO:feniltrimetoxisilano:metiltrimetoxisilano = 2:1:1)	0 ml			4 ml
Ejemplo 1-20	Heteropolisiloxano (relación molar DAMO:metiltrimetoxisilano = 2,5:1)	0 ml			3 ml
Ejemplo 1-21	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de AMEO e isobutiltrimetoxisilano)	0 ml			2 ml
Ejemplo 1-22	Heteropolisiloxano (cantidad equimolar de AMEO y metiltrimetoxisilano)	0 ml			2 ml
EC 1-23	Silano monomérico (cantidad equimolar de DAMO y hexadeciltrimetoxisilano)	0 ml			gasificado
EC: ejemplo comparativo					

Ejemplo de utilización 5: prueba de gasificación en condiciones más desfavorables

- [0354]** Para una prueba de gasificación en condiciones más desfavorables se suspendieron 15 g de una pasta de pigmento metálico con un contenido de sólidos del 55 % en peso en 11 g de butilglicol con un tiempo de agitación de 5 minutos. A esta suspensión se le añadieron 14,4 g de aglutinante incoloro (ZK26-6826-402), de BASF Coatings) y 0,6 g de una disolución de dimetiletanolamina al 10 % (disolvente: agua) y la mezcla se agitó durante 5 minutos.
- 10 **[0355]** Una cantidad de 21,96 g de la suspensión se introdujo en agitación en una mezcla de 195,0 g de barniz mixto lechoso/incoloro para ensayos de materiales de efecto (ZW42-6008-0101, de BASF Coatings), 75,6 g de una pasta roja de agua-barniz de base-arcilla (ZU560-329-0001, de BASF Coatings, que contiene óxido de hierro rojo, Fe_2O_3) y 6,0 g de una pasta negra de agua-barniz de base-arcilla (ZU42-5943-0001, de BASF Coatings, que contenía óxido de hierro negro, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$). A continuación, el pH de la suspensión se ajustó a 9,0 con una disolución de dimetiletanolamina al 10 % (disolvente: agua).

- [0356]** Una cantidad de 265 g de la composición anterior se introdujo en un frasco de gasificación que se cerró con un medidor de burbuja de gas de cámara doble. El frasco de lavado de gases se calentó en un baño de agua a 40 °C durante una hora y se cerró herméticamente, y la prueba se llevó a cabo durante un máximo de 30 días. El volumen de gas producido se midió a partir del volumen de agua desplazado en la cámara superior del medidor de burbuja de gas. Se consideró pasada la prueba para una producción máxima de 10 ml de hidrógeno después de 30 días.

Tabla 9: prueba de gasificación en condiciones más desfavorables

	Modificación superficial	Prueba de gasificación (30 días)
Ejemplo 2-1	Hydrosil 2909	4,0 ml
Ejemplo comparativo 2-2	Dynasylan MTES, Dynasylan AMEO	gasificado

Ejemplo de utilización 6: capacidad de cubrición

- [0357]** Los pigmentos metálicos se incorporaron en un barniz de nitrocelulosa después de un almacenamiento de 40 semanas. A continuación, el barniz pigmentado se aplicó sobre una tarjeta de prueba mediante una rasqueta espiral.

- [0358]** Además, se probaron los pigmentos PVD Metalure A 31510, el del ejemplo 3-1 y el del ejemplo comparativo 3-2, sin almacenamiento, pero previamente secados en forma de polvo. La tarjeta de prueba se muestra en la figura 2. Se observó que sin recubrimiento o con uno convencional se producía una intensa aglomeración de los pigmentos, con lo que la capacidad de cubrición se perdió prácticamente por completo. Por el contrario, los pigmentos con el recubrimiento según la invención no mostraron ningún empeoramiento evidente.

Tabla 10: capacidad de cubrición

	Modificación superficial	Cubrición
Metalure A 31510	-	Pérdida de cubrición
Ejemplo 3-1	Hydrosil 2909	+
Ejemplo de comparación 3-2	Dynasylan OCTEO, Dynasylan AMEO	Pérdida de cubrición

Ejemplo de utilización 7: índice *flop*

- 5 **[0359]** Las muestras de pigmentos se incorporaron en un sistema de barniz acuoso habitual en el comercio (proporción de metal: 0,35 % en peso) y las aplicaciones de prueba se prepararon mediante barnizado por pulverización sobre una chapa de acero con imprimación. En este caso, el grosor de la capa fue de 6 µm. El barniz de base se cubrió con un barniz incoloro 1 K habitual en el comercio y a continuación se coció. Las mediciones se

10

- [0360]** El índice *flop* según Alman se define en la bibliografía pertinente de la manera siguiente:

$$\text{índice } flop = 2,69 \cdot (L_{E1} - L_{E3})^{1,11} / L_{E2}^{0,86}$$

- 15 en que L_{E1} representa la luminosidad del ángulo de medida cercano al brillo ($E1 = 15^\circ$ con respecto al ángulo de brillo), L_{E2} representa la luminosidad del ángulo de medida entre cercano al brillo y alejado del brillo ($E2 = 45^\circ$ con respecto al ángulo de brillo) y L_{E3} representa la luminosidad del ángulo de medida alejado del brillo ($E3 = 110^\circ$ con respecto al ángulo de brillo).

20

Tabla 11: índice *flop*

	Valor del color					Índice <i>flop</i>	Brillo a 20 °	
	15 °	25 °	45 °	75 °	110 °		antes de AC	después de AC 24 h
Ejemplo 1-1	163,7	110,0	48,8	25,4	21,8	23,3	100,0	97,5
EC 1-4	155,0	116,1	57,7	29,3	24,9	18,3	92,6	88,6
Ejemplo 1-5	164,6	110,0	48,6	25,2	21,6	23,5	100,0	90,1
Ejemplo 1-6	163,1	113,0	51,6	26,6	22,9	21,9	97,9	87,2
Ejemplo 1-7	163,4	110,3	49,3	25,7	22,0	23,0	100,0	88,6
Ejemplo 1-11	164,0	110,4	49,1	25,6	21,9	23,2	100,0	88,6
Ejemplo 1-12	163,8	110,1	48,9	25,4	21,8	23,2	100,0	87,2
Ejemplo 1-15	164,1	110,3	49,0	25,5	21,9	23,2	100,0	88,6
Ejemplo 1-18	163,4	110,6	49,7	25,9	22,1	22,8	96,9	87,2
EC 1-19	161,5	114,3	53,4	27,5	23,7	20,8	99,9	78,3
EC: ejemplo comparativo								
AC: prueba del agua de condensación								

- [0361]** La prueba del agua de condensación se realizó basada en la norma EN ISO 6270-1. La medida del brillo se llevó a cabo basada en la norma DIN EN ISO 2813.

- 25 Cuanto mayor es el valor del índice *flop*, más marcada es la variación deseada entre el *flop* claro y oscuro.

Ejemplo de utilización 8: prueba del agua de condensación

- [0362]** Las muestras de pigmentos se incorporaron en un sistema de barniz acuoso habitual en el comercio
- 30 (proporción de metal: 0,35 % en peso) y las aplicaciones de prueba se prepararon mediante barnizado por pulverización sobre una chapa de acero con imprimación. En este caso, el grosor de la capa fue de 6 µm. El barniz de base se cubrió con un barniz incoloro 1 K habitual en el comercio y a continuación se coció. Seguidamente se ensayaron las aplicaciones según la norma DIN 50017 (agua de condensación en atmósfera constante). La adherencia se ensayó mediante corte transversal según la norma DIN EN ISO 2409 inmediatamente después de
- 35 finalizar la prueba, en comparación con una muestra sin tratar. En este caso, 0 significa ningún cambio y 5 un cambio muy intenso. Finalmente se evaluó visualmente la distinción de imagen (DOI). Esta se ve afectada, por ejemplo, por el sustrato respectivo y puede modificarse esencialmente debido a procesos de hinchamiento por retención de agua.

Tabla 12: adhesión intermedia

Muestra	Corte transversal 2 mm		DOI	
	antes de AC	después de AC 24 h	antes de AC	Δ después de AC 24 h
Ejemplo 1-5	1*	1	76,5	-8,9
Ejemplo 1-7	1-2*	1-2	76,9	-10,3
Ejemplo 1-11	1-2*	1-2	76,2	-9,5
Ejemplo 1-12	1-2*	2	76,6	-10,0
Ejemplo 1-15	1*	3	76,3	-9,5
Ejemplo 1-18	1*	3	76,6	
EC 1-23	5*	5	78,7	
AC: agua de condensación EC: ejemplo comparativo * Rotura en la imprimación, no basada en el pigmento				

Ejemplos A a M de la preparación de heteropolisiloxanos precondensados

5

[0363] Equipos para los ejemplos A a G: reactor de caldera agitado de laboratorio con una capacidad de 2 l, posibilidad de calentamiento, medición de la temperatura interior, dispositivo de dosificación de líquido, puente de destilación con medición de la temperatura de cabeza, condensador del producto, recipiente de almacenamiento del destilado, filtro de vacío de laboratorio (capacidad de 2 l).

10

Ejemplo A: preparación de un cohidrolizado soluble en agua de aminopropiltrietoxisilano (AMEO) y metiltrietoxisilano (MTES) en una relación molar de 1:1

[0364] En el equipo descrito anteriormente se mezclaron 221 g de AMEO y 178 g de MTES y se añadieron 54 g de agua. Después de media hora, se añadieron en agitación otros 126 g de agua durante 15 minutos a través del dispositivo de dosificación. En ello, la temperatura aumentó de 20 °C a aproximadamente 50 °C. En otros 15 minutos y en agitación se añadieron 114 g de HCl (al 32 % en peso en agua) a través del dispositivo de dosificación. En un espacio de 4 horas se destiló una mezcla de etanol/agua a una temperatura de fondo de aproximadamente 60 °C y una presión de aproximadamente 135 hPa, hasta que la temperatura de cabeza alcanzó aproximadamente 50 °C y el producto de cabeza ya solo contenía agua. Durante la destilación se añadió agua al producto a través del dispositivo de dosificación en la misma cantidad que la cantidad de destilado retirada.

Ejemplo B:

[0365] Como el ejemplo A, con la diferencia de que para el ajuste del pH se usaron 60 g de ácido acético en lugar del HCl acuoso.

Ejemplo C: preparación de un cohidrolizado soluble en agua de AMEO y propiltrimetoxisilano (PTMO) en una relación molar de 1:1

30

[0366] En el equipo descrito anteriormente se mezclaron 221 g de AMEO y 164 g de PTMO y se añadieron 54 g de agua. Después de media hora, se añadieron en agitación otros 126 g de agua durante 15 minutos a través del dispositivo de dosificación. En ello, la temperatura aumentó de 20 °C a aproximadamente 57 °C. En otros 15 minutos y en agitación se añadieron 114 g de HCl (al 32 % en peso en agua) a través del dispositivo de dosificación. En un espacio de 4 horas se destiló una mezcla de etanol/metanol/agua a una temperatura de fondo de hasta 102 °C y presión normal, hasta que la temperatura de cabeza alcanzó aproximadamente 100 °C y el producto de cabeza ya solo contenía agua. Durante la destilación se añadió agua al producto a través del dispositivo de dosificación en la misma cantidad que la cantidad de destilado retirada.

[0367] Ejemplo D: preparación de un cohidrolizado de AMEO y viniltrimetoxisilano (VTMO) en una relación molar de 1:1

En el equipo descrito anteriormente se mezclaron 221 g de AMEO y 164 g de VTMO y se añadieron 54 g de agua. Después de media hora, se añadieron en agitación otros 126 g de agua durante 15 minutos a través del dispositivo de dosificación. En ello, la temperatura aumentó de 20 °C a aproximadamente 57 °C. En otros 15 minutos y en agitación se añadieron 114 g de HCl (al 32 % en peso en agua) a través del dispositivo de dosificación. En un espacio de 4 horas se destiló una mezcla de etanol/metanol/agua a una temperatura de fondo de hasta 102

°C y presión normal, hasta que la temperatura de cabeza alcanzó aproximadamente 100 °C y el producto de cabeza ya solo contenía agua. Durante la destilación se añadió agua al producto a través del dispositivo de dosificación en la misma cantidad que la cantidad de destilado retirada.

- 5 Ejemplo E: preparación de un cohidrolizado soluble en agua de AMEO e isobutiltrimetoxisilano (IBTMO) en una relación molar de 1:1

[0368] En el equipo descrito anteriormente se mezclaron 221 g de AMEO y 178 g de IBTMO y se añadieron 54 g de agua. Después de media hora, se añadieron en agitación otros 64 g de agua durante 15 minutos a través del
10 dispositivo de dosificación. En ello, la temperatura aumentó de 20 °C a aproximadamente 60 °C. En otros 15 minutos y en agitación se añadieron 110 g de HCl (al 33 % en peso en agua) a través del dispositivo de dosificación. En un espacio de 4 horas se destiló una mezcla de etanol/metanol/agua a una temperatura de fondo de hasta 52 °C y una presión de 130 hPa, hasta que la temperatura de cabeza alcanzó aproximadamente 50 °C y el producto de cabeza ya solo contenía agua. Durante la destilación se añadió agua al producto a través del dispositivo de dosificación en
15 la misma cantidad que la cantidad de destilado retirada.

Ejemplo F: preparación de un cohidrolizado soluble en agua de 3-aminopropilmetildimetoxisilano (metil-AMEO) y MTES en una relación molar de de 1:1

20 **[0369]** En el equipo descrito anteriormente se mezclaron 191 g de metil-AMEO y 178 g de MTES y se añadieron 54 g de agua. Después de media hora, se añadieron en agitación otros 64 g de agua y 110 g de HCl (al 33 % en peso en agua) durante 30 minutos a través del dispositivo de dosificación. En ello, la temperatura aumentó de 20 °C a aproximadamente 65 °C. En un espacio de 4 horas se destiló una mezcla de etanol/agua a una temperatura de fondo de hasta 52 °C y una presión de 130 hPa, hasta que la temperatura de cabeza alcanzó
25 aproximadamente 50 °C y el producto de cabeza ya solo contenía agua. Durante la destilación se añadió agua al producto a través del dispositivo de dosificación en la misma cantidad que la cantidad de destilado retirada.

Ejemplo G: preparación de un hidrolizado soluble en agua de N-bencilaminoetilaminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN 1160)

30 **[0370]** En el equipo descrito anteriormente se pusieron 400 g de DYNASYLAN 1160 (disolución de silano al 50 % en peso en metanol, de Hüls AG) y se añadieron 25 g de agua. Dado que el silano empleado consiste en una disolución de silano al 50 % en metanol, primeramente, se eliminaron por destilación 100 g de metanol (temperatura de fondo 60 °C, presión de 300 hPa en descenso hasta < 1 hPa). A continuación, se dosificaron 49,5 g de ácido acético en el silano viscoso sin metanol a una temperatura de 40 a 45 °C. En un espacio de 15 minutos se añadieron
35 375 g de agua a través del dispositivo de dosificación a una temperatura de fondo de 50 °C. En un espacio de 3 horas se destiló una mezcla de 250 g de metanol/agua a una temperatura de fondo máxima de 55 °C y una presión descendente desde 300 hasta 130 hPa. Durante la destilación se añadió agua al producto a través del dispositivo de dosificación en la misma cantidad que la cantidad de destilado retirada.

40 Ejemplo H: preparación de un hidrolizado soluble en agua de ureidopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN 2201) y aminopropiltriethoxisilano (AMEO)

[0371] En el equipo descrito anteriormente se pusieron 400 g de DYNASYLAN 2201 (disolución de ureidopropiltriethoxisilano al 50 % en peso en metanol, de Hüls AG) y 200 g de AMEO y se añadieron 50 g de agua. A una temperatura de fondo de 60 °C se destiló una mezcla de 200 g de metanol a una presión reducida de 300 hPa en descenso hasta < 1 hPa). En un espacio de 10 minutos se añadieron 550 g de agua a través del dispositivo de dosificación a una temperatura de fondo en aumento hasta 80 °C. A la presión ambiental se destiló una mezcla de metanol/etanol/agua hasta que la temperatura de cabeza se mantuvo constante a 100 °C. Durante la destilación se
50 añadió agua al producto a través del dispositivo de dosificación en la misma cantidad que la cantidad de destilado retirada.

[0372] Ejemplos I a L para la preparación de heteropolisiloxanos preconcondensados. Equipos para los ejemplos I a L: equipo de esterificación: reactor agitado de laboratorio de 0,5 l, posibilidad de calentamiento (medición de la temperatura interior), dispositivo de dosificación de líquidos, condensador de reflujo (condensador intensivo con congelador hasta -40 °C), protección con nitrógeno, filtro de vacío de laboratorio; equipo de hidrólisis: reactor de caldera agitado de laboratorio con una capacidad de 2 l, posibilidad de calentamiento, medición de la temperatura interior, dispositivo de dosificación de líquido, puente de destilación con medición de la temperatura de cabeza, condensador del producto, recipiente de almacenamiento del destilado, filtro de vacío de laboratorio (capacidad de 2

l).

Ejemplo I: preparación de un cohidrolizado soluble en agua de aminopropiltriethoxisilano (AMEO), propiltriclorosilano (PTCS) y dimetildiclorosilano (DMDCS)

5

[0373] En el equipo de esterificación descrito anteriormente se pusieron 38,7 g de DMDCS y 53,3 g de PTCS. En el espacio de 2 horas se añadieron 50,4 g de metanol en agitación. En ello, la temperatura de fondo era de 60 °C. A continuación, se arrastró HCl a reflujo durante 2 horas. Para completar la reacción de esterificación, al producto crudo que aún contenía cloro se le añadió una disolución de metilato de sodio al 30 % en peso (aproximadamente 39 g) hasta que el producto crudo de éster presentó un pH de 7 a 8. Después de su filtración, se transfirió al equipo de hidrólisis y en un espacio de 20 minutos se añadieron sucesivamente 132,6 g de AMEO, 64,8 g de agua y 29,5 g de ácido fórmico. La reacción es exotérmica, la temperatura aumentó a aproximadamente 60 °C y la disolución presentó un pH de aproximadamente 4 a 5. Seguidamente, se destilaron los alcoholes de hidrólisis producidos en el espacio de 4 horas, a una temperatura de fondo de 55 °C y una presión descendente desde 292 hPa hasta 130 hPa, en lo que durante la destilación se añadió agua en la misma cantidad (en peso) que el destilado retirado (aproximadamente 350 g). Después se diluyó el producto con 713 g de agua hasta la concentración final lista para su utilización.

Ejemplo K: preparación de un cohidrolizado soluble en agua de aminopropiltriethoxisilano (AMEO), propiltriclorosilano (PTCS), isobutiltriclorosilano (IBTCS), octiltriclorosilano (OCTCS) y dimetildiclorosilano (DMDCS)

[0374] En el equipo de esterificación descrito anteriormente se pusieron 38,7 g de DMDCS, 53,3 g de PTCS, 57,5 g de IBTCS y 14,9 g de OCTCS. En el espacio de 2 horas se añadieron 86,7 g de metanol en agitación. En ello, la temperatura de fondo era de 60 °C. A continuación, se arrastró HCl a reflujo durante 2 horas. Para completar la reacción de esterificación, al producto crudo que aún contenía cloro se le añadió una disolución de metilato de sodio al 30 % en peso (aproximadamente 60 g) hasta que el producto crudo de éster presentó un pH de 7 a 8. Después de su filtración, se transfirió al equipo de hidrólisis y en un espacio de 20 minutos se añadieron sucesivamente 132,6 g de AMEO, 84,2 g de agua y 29,0 g de ácido fórmico. La reacción es exotérmica, la temperatura aumentó a aproximadamente 60 °C y la disolución presentó un pH de aproximadamente 4 a 5. Seguidamente, se destilaron los alcoholes de hidrólisis producidos en el espacio de 4 horas, a una temperatura de fondo de 55 °C y una presión descendente desde 292 hPa hasta 130 hPa, en lo que durante la destilación se añadió agua en la misma cantidad que el destilado retirado (aproximadamente 350 g). Después se diluyó el producto con 1.032 g de agua hasta la concentración final lista para su utilización.

Ejemplo L: preparación de un cohidrolizado soluble en agua de aminopropiltriclorosilano (AMEO), propiltriclorosilano (PTCS), propilmetildiclorosilano (PMDCS) y dimetildiclorosilano (DMDCS)

[0375] En el equipo de esterificación descrito anteriormente se pusieron 38,7 g de DMDCS, 106,5 g de PTCS, y 47,1 g de PMDCS. En el espacio de 2 horas se añadieron 101 g de metanol en agitación. En ello, la temperatura de fondo era de 60 °C. A continuación, se arrastró HCl a reflujo durante 2 horas. Para completar la reacción de esterificación, al producto crudo que aún contenía cloro se le añadió una disolución de metilato de sodio al 30 % en peso (aproximadamente 35 g) hasta que el producto crudo de éster presentó un pH de 7 a 8. Después de su filtración, se transfirió al equipo de hidrólisis y en un espacio de 20 minutos se añadieron sucesivamente 265,2 g de AMEO, 130 g de agua y 55 g de ácido fórmico. La reacción es exotérmica, la temperatura aumentó a aproximadamente 60 °C y la disolución presentó un pH de aproximadamente 4 a 5. Seguidamente, se destilaron los alcoholes de hidrólisis producidos en el espacio de 4 horas, a una temperatura de fondo de 55 °C y una presión descendente desde 292 hPa hasta 130 hPa, en lo que durante la destilación se añadió agua en la misma cantidad que el destilado retirado (aproximadamente 330 g). Después se diluyó el producto con 1.750 g de agua hasta la concentración final lista para su utilización.

50

Ejemplo M: preparación de un cohidrolizado soluble en agua de distintos silanos

[0376] En el equipo descrito anteriormente, aunque sin puente de destilación, se mezclaron los silanos expuestos en la tabla siguiente y se añadieron 54 g de agua. Después de media hora, se añadieron en agitación otros 126 g de agua durante 15 minutos a través del dispositivo de dosificación. En ello, la temperatura aumentó de 20 °C a aproximadamente 50 °C. En otros 15 minutos y en agitación se añadieron 114 g de HCl (al 32 % en peso en agua) a través del dispositivo de dosificación. La reacción finalizó después de 4 horas y el producto obtenido se empleó más tarde.

Ensayo	Aminosilano	Otros silanos
M-1	1 mol DAMO ((N-(2-aminoetil)-3-aminopropil)(trimetoxi)silano)	1 mol hexadeciltrimetoxisilano
M-2	1 mol DAMO	0,4 mol hexadeciltrimetoxisilano
M-3	1 mol DAMO	1 mol octiltriethoxisilano
M-4	1 mol DAMO	0,4 mol octiltriethoxisilano
M-5	1 mol DAMO	1 mol feniltrimetoxisilano
M-6	1 mol DAMO	0,4 mol feniltrimetoxisilano
M-7	1 mol DAMO	1 mol viniltrimetoxisilano
M-8	0,4 mol DAMO	1 mol isobutiltrimetoxisilano
M-9	1 mol AMEO (((3-aminopropil)(triethoxi)silano)	1 mol feniltrimetoxisilano
M-10	1 mol DAMO	1 mol metiltrimetoxisilano
M-11	1 mol AMEO	1 mol octiltriethoxisilano
M-12	1 mol DAMO	0,5 mol octiltriethoxisilano 0,5 mol metiltrimetoxisilano
M-13	1 mol DAMO	0,5 mol feniltrimetoxisilano 0,5 mol metiltrimetoxisilano
M-14	1 mol DAMO	0,4 mol metiltrimetoxisilano
M-15	1 mol AMEO	1 mol isobutiltrimetoxisilano
M-16	1 mol AMEO	1 mol metiltrimetoxisilano

REIVINDICACIONES

1. Pigmento metálico con sustrato metálico y recubrimiento, en que el recubrimiento comprende al menos una primera capa de recubrimiento envolvente del pigmento metálico que presenta al menos un óxido metálico y una segunda capa de recubrimiento que presenta al menos un heteropolisiloxano, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos,
 5 en que el al menos un heteropolisiloxano presenta al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos,
 10 en que el heteropolisiloxano está aplicado en forma precondensada sobre la al menos una primera capa envolvente y en que el heteropolisiloxano es la capa de recubrimiento más exterior del pigmento metálico.
2. Pigmento metálico según la reivindicación 1, en que el heteropolisiloxano, antes de su aplicación
 15 sobre el pigmento metálico, no presenta más del 25 % de grupos sin condensar.
3. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 2, en que el heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de alquilsilano.
- 20 4. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 3, en que el pigmento metálico no presenta ninguna capa de recubrimiento que contenga o se componga de un polímero termosensible.
5. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 4, en que el pigmento metálico es un pigmento metálico en forma de laminillas.
 25 6. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 5, en que el núcleo metálico del pigmento metálico es un pigmento metálico en forma de laminillas obtenido por molienda con un valor h_{50} en el intervalo de 20 a 100, un factor de forma de al menos 200 y una distribución relativa del grosor ΔH según la fórmula (VII):
 30
$$\Delta H = (h_{90} - h_{10})/h_{50} \quad (VII)$$
 en el intervalo del 30 al 140 %, o es un pigmento PVD.
7. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 6, en que el metal del sustrato metálico se
 35 compone en al menos el 60 % en peso, con respecto al peso total del metal elemental del sustrato metálico, de un metal ferromagnético.
8. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 7, en que el óxido metálico de la al menos
 40 una primera capa de recubrimiento que presenta al menos un óxido metálico se elige esencialmente del grupo compuesto de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de circonio, óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cromo, óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de molibdeno, óxido de vanadio y mezclas de los mismos, en que los óxidos metálicos mencionados anteriormente comprenden también sus oxihidratos e hidróxidos.
- 45 9. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 8, en que el óxido metálico de la al menos una primera capa de recubrimiento que presenta al menos un óxido metálico se elige esencialmente del grupo compuesto de óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio y mezclas de los mismos.
10. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 9, en que el al menos un heteropolisiloxano
 50 precondensado está aplicado sobre al menos una primera capa de recubrimiento que se compone esencialmente de al menos un óxido metálico.
11. Pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 10, en que el metal del sustrato metálico se compone esencialmente de un metal que se elige del grupo compuesto de aluminio, cobre, hierro, cinc, estaño, titanio, cromo, cobalto, plata, acero fino, níquel, antimonio, magnesio, circonio, silicio y boro, así como mezclas y aleaciones de los mismos.
 55 12. Procedimiento para la preparación de pigmentos metálicos con sustrato metálico y recubrimiento que comprende las etapas siguientes:

- proporcionar un pigmento metálico, opcionalmente prerrecubierto,
 - crear al menos una primera capa de recubrimiento envolvente del pigmento metálico, en que la al menos una primera capa de recubrimiento comprende al menos un óxido metálico sobre el pigmento metálico, opcionalmente prerrecubierto, y
 - aplicar al menos una segunda capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano precondensado sobre la al menos una primera capa de recubrimiento que presenta al menos un óxido metálico, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos,
- 10 en que una capa de recubrimiento que comprende al menos un heteropolisiloxano precondensado representa la capa más exterior del pigmento metálico y
- en que el al menos un heteropolisiloxano precondensado presenta al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo de los alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos.
- 15 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en que se proporciona un pigmento metálico en forma de laminillas.
14. Uso de al menos un heteropolisiloxano precondensado para mejora de las propiedades de utilización de los pigmentos metálicos que se eligen del grupo compuesto de la mejora de la estabilidad de los pigmentos metálicos, la mejora de la aplicabilidad y orientabilidad de los pigmentos metálicos en barnices líquidos o barnices en polvo, la reducción de la tendencia a la aglomeración de los pigmentos metálicos, la mejora de la orientación de los pigmentos metálicos en sistemas de barnices y combinaciones de las mismas, en que los pigmentos metálicos presentan al menos una primera capa de recubrimiento que comprende al menos un óxido metálico, en que el término óxido metálico comprende también oxihidratos e hidróxidos, y en que el heteropolisiloxano comprende al menos un componente de aminosilano y al menos un componente de silano que se elige del grupo compuesto de alquilsilanos, vinilsilanos y arilsilanos.
- 20 15. Agente de recubrimiento que contiene un pigmento metálico según una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 25 30

Figura 1:

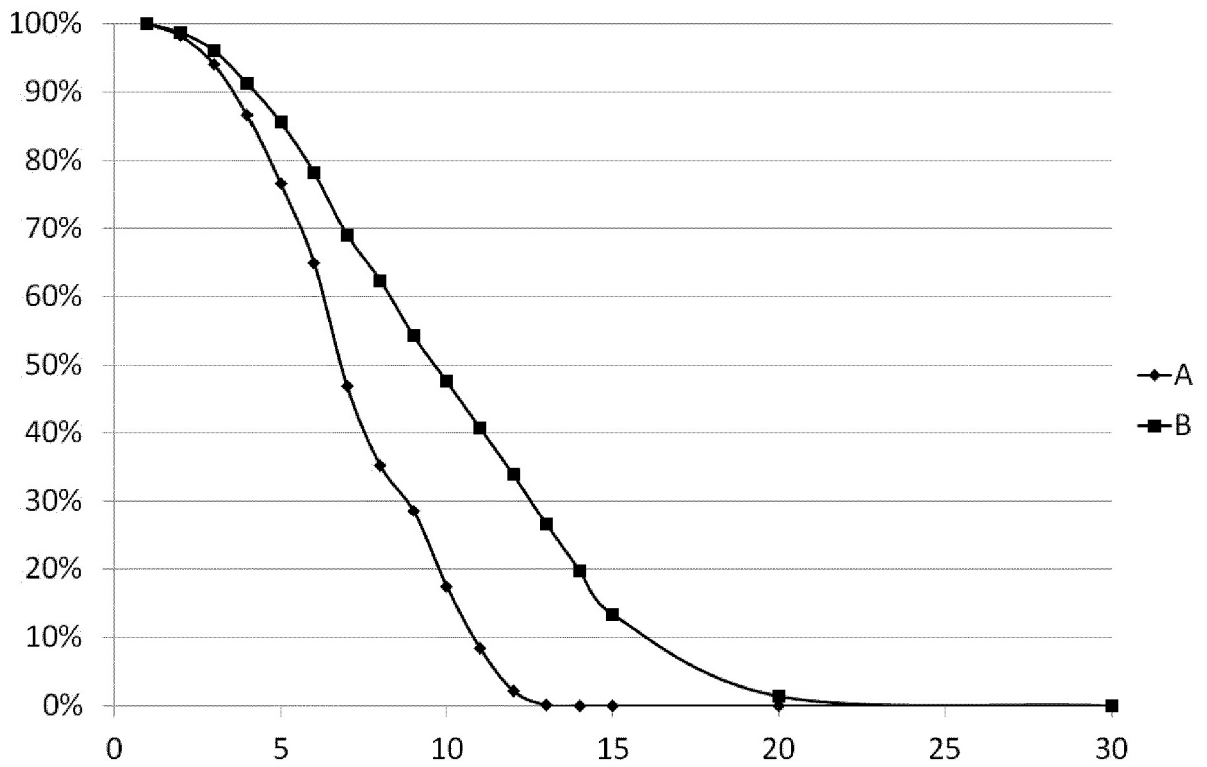


Figura 2:

