

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 440**

51 Int. Cl.:

C09C 1/62 (2006.01)
C09C 1/64 (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)
C09D 11/037 (2014.01)
C09D 5/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2014 PCT/EP2014/070345**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15044188**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2014 E 14772153 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3049483**

54 Título: **Pigmentos metálicos de efecto, modificados, con una capa de silano que contiene al menos dos silanos bifuncionales diferentes**

30 Prioridad:

25.09.2013 DE 102013015980

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

11.02.2020

73 Titular/es:

**SCHLENK METALLIC PIGMENTS GMBH (100.0%)
 Barnsdorfer Hauptstrasse 5
 91154 Roth - Barnsdorf, DE**

72 Inventor/es:

**WÜHR, ANDREAS y
 LANG, NINA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 741 440 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 de efecto, modificados, con una capa de silano que contiene al menos dos silanos bifuncionales diferentes

5 La invención se refiere a pigmentos metálicos de efecto, modificados en superficie, y a un procedimiento para su preparación. Además de esto, la invención se refiere también a la utilización de los pigmentos metálicos de efecto, modificados en superficie, en composiciones de recubrimiento.

Antecedentes de la invención

10 Los pigmento, especialmente los pigmentos metálicos, se emplean frecuentemente en lacas, pinturas, tinta de imprenta, lacas en polvo, cosméticos o materiales sintéticos para dotarlos de color. En el caso de pinturas, lacas, tinta de imprenta, cosméticos y lacas en polvo se trata de sustancias de recubrimiento líquidas o pulveriformes, que se aplican sobre superficies para obtener mejores propiedades tanto ópticas como también físicas tal como, por ejemplo, protección contra la corrosión. Después de aplicar las composiciones de recubrimiento éstas se endurecen por métodos físicos y/o químicos para formar sobre esta superficie una película sólida continua. Estos métodos físicos y/o químicos para el endurecimiento comprenden, por ejemplo, la evaporación de disolventes o el endurecimiento mediante radiación electromagnética tal como radiación UV.

15 Las pinturas y lacas comprenden regularmente aglomerantes, disolventes, pigmentos y eventualmente materiales de relleno. Como pigmentos encuentran aplicación frecuentemente pigmentos metálicos de efecto, para obtener creaciones de alto valor óptico. Los pigmentos metálicos de efecto se caracterizan por un elevado brillo metálico y un poder de recubrimiento muy bueno. El efecto óptico de los pigmentos metálicos de efecto resulta de la reflexión de la luz en las plaquitas metálicas orientadas paralelamente.

20 Sin embargo, la utilización de pigmentos de efecto, especialmente de pigmentos metálicos de efecto en lacas, pinturas, tinta de imprenta, lacas en polvo, cosméticos o materiales sintéticos representa frecuentemente un problema. El comportamiento de los pigmentos metálicos de efecto en la laca depende sobre todo de su modificación en superficie y, ligada a ello, de su compatibilidad con diferentes aglomerantes. Frecuentemente, los pigmentos metálicos de efecto presentan una compatibilidad satisfactoria solo con un determinado aglomerante o un determinado grupo de aglomerantes.

25 Por lo tanto, existe la necesidad de pigmentos modificados que sean compatibles con muchos aglomerantes diferentes tales como, por ejemplo, aglomerantes que contienen poliuretano, aglomerantes que contienen acrilato o metacrilato, aglomerantes que contienen poliéster, aglomerantes que contienen resina acrílica, aglomerantes que contienen resina de urea o de melamina o aglomerantes que contienen resina epoxídica. Además de esto, son deseables también los pigmentos que se puedan utilizar tanto en sistemas basados en agua como también basados en disolvente y/o que posibiliten el empleo en un gran número de posibles aplicaciones tales como en el recubrimiento de bobinas, sistemas que endurecen por UV, lacas PUR y lacas acrílicas. Una mejor compatibilidad de los pigmentos con un gran número de diferentes aglomerantes conduce, en comparación con aquellos pigmentos que solo se pueden utilizar con una clase de aglomerante, a una considerable reducción de costes para el usuario de tales pigmentos.

30 Además de esto, conocidos pigmento presentan frecuentemente la desventaja de que solo permiten una escasa orientación en el sistema de la laca, lo que puede conducir a un perjuicio del deseado efecto óptico. Otro problema consiste en que se debe evitar una aglomeración o floculación de los pigmentos. Una elevada tendencia a la floculación se debe atribuir generalmente a una insuficiente estabilización estérica o electrostática de los pigmentos.

35 Hasta ahora, una optimización de las propiedades de los sistemas de recubrimiento tiene lugar habitualmente por la aplicación de reactivos sobre los pigmentos metálicos, los cuales provocan una flotación de los pigmentos ("Leafing") en la tinta de imprenta, respectivamente en la laca. Por este comportamiento denominado "leafing" las partículas se orientan en la superficie de la película de laca, lo que confiere una mejora del brillo y brillantez de la película de impresión. Sin embargo, esto repercute por el contrario negativamente sobre la adherencia y resistencia a la abrasión, así como sobre la adherencia entre las capas intermedias en el caso de montajes pluricapas.

40 En el documento EP 0 634 459 A2 se describe, por ejemplo, la utilización de alquilsilanos hidrófugos tales como el metiltrietoxisilano o el hexadeciltrietoxisilano para el recubrimiento de pigmentos de brillo nacarado. Los pigmentos de brillo nacarado recubiertos con estos silanos deben presentar en las lacas y resinas vertibles un fuerte comportamiento del "leafing", el cual debe provocar en la superficie un brillo nacarado incrementado debido a una mejor orientación de los pigmentos. Una desventaja de este recubrimiento es que los pigmentos, sobre todo en el caso de sistemas de lacas que contienen agua, solo interactúan débilmente con el aglomerante circundante, lo que ejerce una influencia desfavorable sobre las propiedades mecánicas y, con ello, frecuentemente al mismo tiempo sobre las propiedades ópticas del recubrimiento.

55 El documento WO 99/57204 A1 describe pigmentos de efecto para sistemas de recubrimiento acuosos, los cuales están recubiertos con adyuvantes de orientación reactivos tales como silanos con función metacrilato o vinilo. Junto con los adyuvantes de orientación reactivos los pigmentos pueden estar recubiertos, además, con alquilsilanos

hidrófugos como se describen en el documento EP 0 634 459 A2. Los pigmentos descritos en el documento WO 99/57204 A1 manifiestan un comportamiento "non-leaving" y, por un lado se deben humectar ligeramente con el aglomerante de una pintura acuosa o de una laca acuosa y, por otro lado deben formar una unión íntima con la matriz del aglomerante circundante. Con esto, se debe incrementar la estabilidad frente al agua de condensación, así como la estabilidad frente a las influencias corrosivas de una laca endurecida, en base de un sistema de recubrimiento acuoso.

El documento WO 2006/041658 A1 da a conocer un pigmento metálico el cual esta recubierto con al menos un silano funcionalizado y un polímero. El documento WO 2013/156615 A1 describe pigmentos metálicos de efecto que están recubiertos con una capa de óxido metálico y, después, revestidos con un producto de reacción de un silano-diol, en sí reticulado. El documento 2004/092284 A1 describe pigmentos de efecto, modificados en superficie, los cuales fueron tratados posteriormente, entre otros, con silanos. El documento US 5,472,491 A describe pigmentos con brillo nacarado, los cuales comprenden una capa de óxido metálico y, entre otros, silanos organofuncionales como reactivo orgánico de acoplamiento. El documento US 2006/0053968 A da a conocer pigmentos metálicos de efecto PVD, que se recubrieron con dióxido de silicio y a continuación con un silano bifuncional. El documento WO 01/98421 A da a conocer un pigmento con un recubrimiento de óxido de aluminio u óxido de aluminio/óxido de cerio o con un recubrimiento de agentes de acoplamiento de silanos hidrolizados. En la página 226 de R. Schwalm, "UV-Coatings", 1ª edición, Elsevier (2007) se describe el recubrimiento de partículas de óxido metálico con un silano bifuncional.

Por lo tanto, el objeto es preparar un pigmento que presente tanto buenas propiedades para aplicaciones técnicas como también buenas propiedades ópticas, y que presente también una buena compatibilidad con diferentes aglomerantes. Por propiedades para aplicaciones técnicas se entienden en el marco de la presente invención especialmente una muy buena resistencia a la abrasión, así como una buena capacidad de humectación y de reticulación del pigmento. Por buenas propiedades ópticas se han de entender un brillo muy elevado y buena capacidad de cobertura. Fue especialmente un objeto de la presente invención la preparación de pigmentos metálicos de efecto que presentaran una mejor orientabilidad en los sistemas de lacas y, con ello, mejores propiedades ópticas, y una menor tendencia a la floculación.

Entonces se encontró, sorprendentemente, que los pigmentos metálicos de efecto, que están recubiertos con dos silanos bifuncionales diferentes entre sí, amplían el marco de aplicación de estos pigmentos metálicos. Se puso de manifiesto que por dos grupos funcionales diferentes entre sí se pueden aprovechar mejor, de forma precisa, las ventajas de las dos funciones, por ejemplo, una mejor humectación o una menor tendencia a la floculación.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere, por lo tanto, a pigmentos metálicos de efecto, modificados, siendo los pigmentos metálicos de efecto, modificados, pigmentos metálicos de efecto que están recubiertos con al menos una capa de un óxido metálico, seleccionado del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de estos, estando unida a esta capa una capa de silano, la cual comprende al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí o dos unidades derivadas de estos, caracterizado porque los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de

1) un silano funcionalizado con una amina primaria y un silano diferente de este, seleccionado del grupo constituido por silano funcionalizado con (meta)acrilato, vinilo, ciano, hidroxilo, epoxi, isocianato, mercapto, y un silano funcionalizado con una amina secundaria.

2) un silano funcionalizado con (meta)acrilato, y un silano funcionalizado con isocianato o epoxi, o

3) un silano funcionalizado con azida, y un silano funcionalizado con (meta)acrilato, vinilo, ciano, amina, hidroxilo, epoxi, isocianato o mercapto.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de los pigmentos metálicos de efecto, modificados, según la reivindicación 5, y a su utilización en sistemas de recubrimiento.

Descripción detallada de la invención

La invención describe pigmentos metálicos de efecto, modificados, los cuales están recubiertos con al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí.

Los pigmentos metálicos de efecto, modificados, son pigmentos metálicos de efecto, los cuales están recubiertos con al menos una capa de uno o varios óxidos metálicos. Los óxidos utilizados en la capa de óxido metálico comprenden dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc o mezclas de estos. Sin embargo, se pueden presentar también dos o más capas de diferentes óxidos metálicos tales como, por ejemplo, dióxido de silicio y óxido de hierro, óxido de silicio y óxido de aluminio u óxido de silicio y dióxido de titanio. La aplicación de la capa de óxido metálico se efectúa según métodos conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, la aplicación de una capa de óxido de silicio se puede efectuar a través de un procedimiento sol-gel, en el cual se emplean tetraetilortosilicato, un alcohol de cadena corta, agua y una base. La aplicación de una

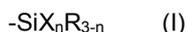
capa de óxido de hierro puede tener lugar, por ejemplo, añadiendo por titulación una solución acuosa de FeCl_3 de modo que el valor del pH se mantenga constante, añadiendo por titulación una base inorgánica, preferentemente en un intervalo de pH de 2,5-3,5. La aplicación de una capa de dióxido de titanio puede tener lugar, por ejemplo, por adición de una solución acuosa de TiCl_4 a una solución acuosa del pigmento en un valor del pH de preferentemente en el intervalo de 1,5-2,5. Preferentemente, la capa de óxido metálico no comprende ningún hidróxido metálico u oxihidrato metálico.

A la al menos una capa de uno o más óxidos metálicos está unida una capa de silano. La capa de silano comprende al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí o unidades derivadas de estos.

Se ha puesto de manifiesto, que por utilización de dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se pueden preparar pigmentos metálicos de efecto conforme a la invención, que presentan una mejor compatibilidad y humectabilidad con diferentes aglomerantes, manteniendo buenas propiedades ópticas y escasa tendencia a la floculación. Los pigmentos metálicos de efecto que están modificados con un silano funcionalizado con amina junto a otro silano funcionalizado, disponen además, sorprendentemente, de una estabilidad a la formación de gases particularmente bastante buena, especialmente en presencia de pigmentos de óxido de hierro como otros pigmentos junto a los pigmentos metálicos de efecto conformes a la invención.

Generalmente, los silanos con dos grupos funcionales se designan como silanos bifuncionales.

El primer grupo funcional, que sirve para el anclaje del compuesto sobre la superficie del pigmento, es un grupo silano de la fórmula general (I)



en la cual

X se selecciona habitualmente de hidroxilo, halógeno tal como Cl o Br, o alcoxi tal como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, metoxietoxi, butoxietoxi o metoxietoxietoxi,

R es habitualmente un C_{1-3} -alquilo tal como metilo, etilo, propilo o isopropilo, y

n es un número entero entre 1 y 3.

El segundo grupo funcional es un grupo que puede entrar en reacción química con el aglomerante. El segundo grupo funcional está unido con el grupo silano, habitualmente en posición final, a través de un grupo espaciador alquilenos ramificado o no ramificado.

Por la presencia del segundo grupo funcional reactivo se diferencian los silanos bifuncionales aquí descritos de los silanos no reactivos, tal como los alquilsilanos tales como, por ejemplo, propilsilano, butilsilano, hexilsilano, octilsilano, hexadecilsilano u octadecilsilano y arilsilanos, tal como el fenilsilano. Estos silanos no entran habitualmente en ninguna reacción química con los aglomerantes y poseen junto al grupo alquilo o arilo, no reactivos, solo un único grupo funcional, a saber un grupo silano de la fórmula general (I) anteriormente descrita.

El segundo grupo funcional se selecciona del grupo constituido por un grupo (meta)acrilato, vinilo, ciano, amina, hidroxilo, epoxi, carboxi, azido, isocianato, azida o mercapto. El término "grupo amino" tal como se utiliza aquí, comprende en este caso grupos amina primarios y secundarios y combinaciones de estos.

Preferentemente, en la capa de silano, junto a los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí, no se encuentra adicionalmente ningún alquilsilano en la misma capa. Preferentemente, el pigmento metálico de efecto, modificado, no presenta, además, junto a la capa de óxido metálico y la capa de silano ninguna otra capa de uno o varios polímeros orgánicos, especialmente ningún polímero del grupo de los poliéteres, poliácridatos, polivinilcaprolactamas, celulosa, poliésteres, polivinilalcoholes, polivinilacetatos, polisiloxanos, derivados de los citados polímeros o mezclas de ellos.

Los silanos utilizados son preferentemente de bajo peso molecular ($M < 500 \text{ g/mol}$) y se presentan en una forma de presentación particularmente preferida, en forma monómera.

Los silanos pueden establecer uniones con la capa de óxido metálico que recubre el pigmento metálico de efecto. Los silanos están unidos en este caso, de forma covalente, a la capa de óxido metálico sobre el pigmento de efecto, a través del grupo silano bajo la formación de uniones Si-O.

En una forma de ejecución los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de

a) un silano funcionalizado con una amina primaria, y

b) un silano diferente de éste, seleccionado del grupo constituido por un silano funcionalizado con (meta)acrilato, funcionalizado con vinilo, funcionalizado con ciano, funcionalizado con una amina secundaria, funcionalizado con hidroxilo, funcionalizado con epoxi, funcionalizado con isocianato y funcionalizado con mercapto,

5 En otra forma de ejecución los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de

a) un silano funcionalizado con (meta)acrilato, y

b) un silano funcionalizado con isocianato, un silano funcionalizado con una amina secundaria o un silano funcionalizado con epoxi.

10 Además, en otra forma de ejecución los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de

a) un silano funcionalizado con azida, y

b) un silano seleccionado del grupo constituido por un silano funcionalizado con (meta)acrilato, funcionalizado con vinilo, funcionalizado con ciano, funcionalizado con una amina primaria y/o secundaria, funcionalizado con hidroxilo, funcionalizado con epoxi, funcionalizado con isocianato y funcionalizado con mercapto.

15 En una forma de ejecución particular los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de un silano funcionalizado con una amina primaria y un nitrilosilano. Los grupos nitrilo, por desarrollo de calor, se pueden oxidar fácilmente a grupos ácido carboxílico. Esto posibilita la estabilidad electrostática tanto en medio ácido como también en medio alcalino. Los grupos amina primaria en un valor ácido del pH (valor del pH < pH 7, por ejemplo, pH 3-6) se encuentran en forma protonizada ($R-NH_3^+$). Los ácidos carboxílicos en un valor básico del pH (valor del pH > pH 7, por ejemplo, pH 8-11) se encuentran en forma desprotonizada (COO^-). Por ello, tanto en medio ácido como también en medio básico se crea en la superficie una carga y, por consiguiente, una estabilización electrostática. Por consiguiente, no existe dependencia alguna de la tendencia a la floculación con el valor del pH. Adicionalmente a una estabilización independiente del valor del pH es también posible por esta combinación una reticulación a través de los dos diferentes silanos bifuncionales con la matriz de la laca. Por ejemplo, grupos ácido carboxílico pueden reaccionar con grupos OH libres presentes en los aglomerantes de poliéster, respectivamente grupos amina primaria ligados en superficie pueden reaccionar con grupos COOH libres presentes en aglomerantes de poliéster. Esto es posible en diferentes aglomerantes de poliéster, independientemente del número de OH o COOH libres presentes en el poliéster.

20 En otra forma de ejecución preferida los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de un silano funcionalizado con una amina primaria y un silano funcionalizado con una amina secundaria. Por la diferente reactividad de las dos funciones amino se mejora la reticulación en diferentes sistemas. Por la combinación de las diferentes aminas se pueden aprovechar las diferentes propiedades y reactividades de la amina primaria y la secundaria. Por ejemplo, las aminas secundarias son más básicas y nucleófilas que las aminas primarias y presentan por ello una reactividad incrementada en reacciones de reticulación nucleófilas S_N^- con el aglomerante. Además de esto, las aminas secundarias en comparación con las aminas primarias son más estables a la oxidación. Las aminas primarias y las aminas secundarias pueden reaccionar también con los grupos ácido carboxílico presentes en el aglomerante para dar amidas. Las amidas de las aminas primarias portan grupos NH débilmente ácidos, los cuales son desprotonados en medio básico, por lo cual los aniones amida aquí formados están particularmente estabilizados por mesomería. Las amidas de las aminas primarias en solución básica acuosa pueden formar por lo tanto una sal, lo que mejora la solubilidad en agua. Este comportamiento es ventajoso para las lacas acuosas. Esta propiedad no atañe a las amidas derivadas de aminas secundarias.

25 En otra forma de ejecución preferida los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de un silano funcionalizado con una amina primaria y un silano funcionalizado con epoxi. Los grupos amina primaria, por ejemplo en sistemas basados en poliuretano (PU), se pueden reticular por la formación de enlaces uretano o urea con el sistema de laca. Los grupos epoxi se pueden reticular térmicamente, por ejemplo por los grupos anhídrido de ácido (por ejemplo, anhídrido del ácido maleico) o por los grupos amina presentes en el aglomerante.

30 En otra forma de ejecución preferida los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de un silano funcionalizado con una amina primaria o secundaria y un silano funcionalizado con vinilo. Mientras que las aminas pueden reaccionar, entre otros, con unidades de isocianato libres de un sistema 2K/1K-PU, por el vinil silano tienen lugar posibles reacciones de reticulación adicionales con un aglomerante con dobles enlaces conjugados, a través de una cicloadición. Una reacción es posible, por ejemplo, a través de una reacción Diels-Alder. Con aglomerantes con dobles enlaces aislados es posible una reticulación a través de la denominada reacción "En".

35 En otra forma de ejecución aún más preferida los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de un silano funcionalizado con una amina primaria o secundaria y un silano

funcionalizado con (meta)acrilo. Esta combinación puede proporcionar buenas propiedades de adherencia tanto en un sistema PU como también en un sistema de laca UV. La función metacrilo puede reaccionar en una polimerización por radicales con un aglomerante UV, tal como por ejemplo, un aglomerante que contiene acrilato, mientras que las aminas, entre otros, pueden reaccionar con unidades isocianato libres de un sistema 2K/1K-PU.

5 En otra forma de ejecución aún más preferida los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de un silano funcionalizado con (meta)acrilo y un silano funcionalizado con isocianato. La función metacrilo puede reaccionar con un aglomerante UV en una polimerización por radicales, mientras que el grupo isocianato puede reaccionar con grupos alcohol o amino de un aglomerante.

10 En otra forma de ejecución aún más preferida los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de un silano funcionalizado con azida y un silano funcionalizado con (meta)acrilo, vinilo, ciano, amina, hidroxilo, epoxi, isocianato o mercapto.

Ejemplos de silanos con función amina son 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, 3-aminopropiltris(metoxietoxietoxi)silano, 11-aminoundeciltriethoxisilano, 3-aminopropilsilanotriol, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropildiisopropiletoxisilano, 15 3-aminopropildimetiletoxisilano, N-aminoetil-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-aminoetil-11-aminoundeciltrimetoxisilano, N-aminoetil-2-aminometiltriethoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminoetil-11-aminoundeciltrimetoxisilano, (aminometilaminometil)fenetil-trimethoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilsilanotriol, N-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-aminoetilaminoisobutilmetildimetoxisilano, (aminoetilamino)isobutilmetilmetoxysilano, (trimetoxisililpropil)dietilentriamina, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 20 N-etilaminoisobutiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxysilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(n-propil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(n-propil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-alil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-etilaminoisobutilmetildietoxisilano y N-metil-3-aminopropilmetildimetoxisilano.

Silanos preferidos con función amina primaria son 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, 11-aminoundeciltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano y 3-3-aminopropildimetiletoxysilano, especialmente 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-aminopropiltrimetoxisilano. 25

Silanos preferidos con función amina secundaria son N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(n-propil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(n-propil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, especialmente N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(n-butil)-3-aminopropiltriethoxisilano.

30 Silanos preferidos con función (meta)acrilo son 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 2-metacriloxietiltrimetoxisilano, 2-metacriloxietiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltris(metoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropiltris(butoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropiltris(propoxi)-silano, 3-metacriloxipropiltris(butoxi)silano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 2-acriloxietiltrimetoxisilano, 3-acril-oxipropiltrimetoxisilano, 2-acriloxietiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltris(metoxi-etoxi)silano, 3-acriloxipropiltris(butoxietoxi)silano, 3-acriloxipropil-tris(propoxi)silano y 3-acriloxipropiltris(butoxi)silano, especialmente 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 3-metacriloxipropiltriethoxisilano. 35

Silanos preferidos con función vinilo son viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniletildiclorosilano, vinilmetildiacetoxisilano, vinilmetildiclorosilano, vinil-metildietoxisilano, vinilacetoxisilano y viniltriclorosilano, especialmente viniltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano.

Silanos preferidos con función ciano son 3-cianopropiltriethoxisilano, 3-cianopropiltrimetoxisilano y 2-cianoetiltrimetoxisilano. 40

Silanos preferidos con función isocianato son 3-isocianatopropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

Silanos preferidos con función mercapto son 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

45 Silanos preferidos con función epoxi son 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y 1,2-epoxi-4(etiltriethoxisilil)-ciclohexano.

Silanos preferidos con función azida son 6-azidosulfonilhexiltriethoxisilano y (azidometil)fenetiltrimetoxisilano.

En una forma de ejecución particularmente preferida los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de:

- 1) 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano,
- 50 2) 3-aminopropiltrimetoxisilano y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano,
- 3) 4-aminobutiltriethoxisilano y 1,2-epoxi-4(etiltriethoxisilil)-ciclohexano,
- 4) 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butil)-3-aminopropiltriethoxisilano,

- 5) 3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 6) 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano,
- 7) 3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 8) 4-aminobutiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 5 9) 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-propil)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 10) 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-metacriloxipropiltriethoxisilano,
- 11) 3-aminopropiltrimetoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- 12) 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- 13) N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- 10 14) N-(n-propil)-3-aminopropiltriethoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- 15) 3-aminopropiltriethoxisilano y viniltriethoxisilano,
- 16) 4-aminobutiltriethoxisilano y viniltriethoxisilano,
- 17) N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano y viniltriethoxisilano,
- 18) 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano,
- 15 19) 3-aminopropiltrimetoxisilano y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano,
- 20) 4-aminobutiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano,
- 21) N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano,
- 22) 3-metacriloxipropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano,
- 23) 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano,
- 20 24) 6-Azidosulfonylhexyltriethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan,
- 25) 6-azidosulfonylhexyltriethoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- 26) 6-azidosulfonylhexyltriethoxisilano y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, y
- 27) 6-azidosulfonylhexyltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano.

25 Muy particularmente preferidos son los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí, seleccionados a partir de una combinación de:

- 3-aminopropyltriethoxisilano y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano,
- 4-aminobutiltriethoxisilano y 1,2-epoxi-4(etiltriethoxisilil)-ciclohexano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 30 • 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y viniltriethoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano,
- 3-metacriloxipropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano,
- 35 • 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, o
- 6-azidosulfonylhexyltriethoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano,

aún más preferido

- 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimethoxisilano,
- 6-azidosulfonihexiltriethoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano,
- 5 • 4-aminobutiltriethoxisilano y 1,2-epoxi-4(etiltriethoxisilano)-ciclohexano,
- 3-metacriloxipropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilil, o
- 3-metacriloxipropiltrimethoxisilano y 3-isocianatopropiltrimethoxisilano.

10 Los pigmentos metálicos de efecto pueden ser pigmentos metálicos de efecto habituales para el experto en la materia. Preferentemente los pigmentos metálicos de efecto se seleccionan del grupo constituido por pigmentos de aluminio, titanio, circonio, cobre, cinc, oro, plata, estaño, acero y hierro, así como mezclas de estos. Además de esto, se pueden utilizar también pigmentos de aleaciones de los metales citados, tales como de bronce de oro. Los pigmentos metálicos de efecto comprenden, tal como ya lo indica su nombre, ningún pigmento de brillo nacarado ni de mica. Más preferidos son los pigmentos de aluminio, especialmente pigmentos „corflake o de dolar de plata“. De modo particularmente preferido se pueden utilizar también pigmentos metalizados al vacío (VMP) tales como, por

15 ejemplo partículas DECOMET®, adquiribles de la sociedad Schlenk Metallic Pigments GmbH, Roht, Alemania.

En una forma de ejecución muy preferida, el pigmento metálico de efecto es un pigmento de aluminio recubierto con una capa de dióxido de silicio.

20 De modo muy particularmente preferido es un pigmento de aluminio que está recubierto con una capa de dióxido de silicio, estando unida la capa de dióxido de silicio a una capa de silano, la cual comprende al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí o unidades derivadas de estos, caracterizado porque los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre si se seleccionan a partir de una combinación de

- 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-glicidiloxipropiltrimethoxisilano,
- 4-aminobutiltriethoxisilano y 1,2-epoxi-4(etiltriethoxisilil)-ciclohexano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 25 • 3-aminopropiltrimethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimethoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimethoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y viniltriethoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano,
- 30 • 3-metacriloxipropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano,
- 3-metacriloxipropiltrimethoxisilano y 3-isocianatopropiltrimethoxisilano, o
- 6-azidosulfonihexiltriethoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano,

aún más preferido

- 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano,
- 35 • 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimethoxisilano,
- 6-azidosulfonihexiltriethoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano,
- 4-aminobutiltriethoxisilano y 1,2-epoxi-4(etiltriethoxisilil)-ciclohexano,
- 3-metacriloxipropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano, o
- 3-metacriloxipropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropiltrimethoxisilano.

ES 2 741 440 T3

- 5 Para la preparación de pastas de pigmento metálico de efecto, que contienen pigmentos metálicos de efecto, el pigmento metálico de efecto, el cual está recubierto con al menos una capa de un óxido metálico seleccionado del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de estos, se suspende en un disolvente orgánico, por ejemplo metanol, etanol o isopropanol, preferentemente etanol o isopropanol o en una mezcla de un disolvente orgánico y agua, por ejemplo isopropanol y agua o etanol y agua.
- En el caso de que se utilice una mezcla de un disolvente orgánico y agua, la mezcla contiene preferentemente 30 a 90 por cien en volumen de disolvente orgánico y 70 a 10 por cien en volumen de agua, más preferentemente 50 a 80 por cien en volumen de disolvente orgánico y 50 a 20 por cien en volumen de agua.
- 10 La suspensión se efectúa bajo agitación y calentamiento a una temperatura en el intervalo de 20°C a 80°C, preferentemente en el intervalo de 25°C a 60°C, especialmente a aproximadamente 60°C.
- A continuación, se añaden a la mezcla (como se ha definido anteriormente) al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí. La adición de los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí puede tener lugar o bien al mismo tiempo o uno detrás de otro. Si la adición de los dos silanos tiene lugar uno detrás de otro, la adición se puede hacer en secuencia arbitraria. Por ejemplo, para la combinación de uno con un silano funcionalizado con una amina primaria y un nitrilsilano se puede añadir primero el aminosilano y a continuación el nitrilsilano o viceversa.
- 15 Los dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se pueden añadir a la mezcla en cada caso independientemente entre sí en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, referido al peso total del pigmento metálico de efecto con la capa de óxido metálico. Preferentemente, los silanos se añaden independientemente entre sí en una cantidad en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, de modo particularmente preferido en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 1,5% en peso, más preferentemente en una cantidad en el intervalo de 0,3 a 1,0% en peso, referido al peso total del pigmento metálico de efecto con la capa de óxido metálico.
- Habitualmente, entre el final de la adición del primer silano y el comienzo de la adición del segundo silano se encuentra un espacio de tiempo inferior a una hora, preferentemente inferior a 30 minutos, de modo particularmente preferido inferior a 10 minutos.
- 25 En una forma de ejecución preferida, a continuación tiene lugar el ajuste de un valor del pH básico o ácido. Preferentemente el valor del pH se ajusta a un valor de pH básico en el intervalo de 8 a 12, preferentemente 8,5 a 11. Esto tiene lugar habitualmente por adición de una base, como por ejemplo una amina tal como trietilamina o etilendiamina o amoníaco y eventualmente agua. Alternativamente, la adición de la base se puede hacer también al mismo tiempo que la adición de los silanos bifuncionales.
- 30 A continuación, la mezcla se agita durante un espacio de tiempo de 10 minutos a 20 horas a una temperatura en el intervalo de 20°C a 80°C. La agitación de la mezcla tiene lugar preferentemente durante un espacio de tiempo de 30 minutos a 3 horas, preferentemente durante aproximadamente 1 hora a una temperatura en el intervalo de 25°C a 60°C, preferentemente a aproximadamente 60°C.
- 35 Después de enfriar a la temperatura ambiente, preferentemente 20°C, la mezcla se puede ajustar con un disolvente adecuado, por ejemplo isopropanol, al contenido de sustancia sólida desado. La mezcla, al final de la reacción, también se puede concentrar, y la torta de filtración del pigmento, obtenida, se puede volver a dispersar en un disolvente adecuado o se puede separar el disolvente. Preferentemente se efectúa una redispersión, por ejemplo en isopropanol.
- 40 El contenido de sustancia sólida de la pasta de pigmento metálico de efecto se puede situar en el intervalo de 1 a 80% en peso, preferentemente en el intervalo de 50 a 70% en peso.
- a) Por ejemplo, una forma de ejecución del procedimiento para la preparación de una pasta de pigmento metálico de efecto comprende los siguientes pasos: suspensión de un pigmento metálico de efecto, que está cubierto con al menos una capa de un óxido metálico seleccionado del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de estos en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes orgánicos y agua,
- 45 b) agitación de la suspensión bajo calentamiento a una temperatura en un intervalo de 20°C a 80°C,
- c) adición de al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí, o bien al mismo tiempo o uno tras otro para la preparación de una mezcla,
- 50 d) opcionalmente, ajuste a un valor del pH básico o ácido por adición de ácido o base.
- e) agitación de la mezcla durante un espacio de tiempo de 10 minutos a 20 horas a una temperatura en el intervalo de 20°C a 80°C,
- f) opcionalmente, filtración de la mezcla para la obtención de una pasta de un pigmento metálico de efecto, y

g) opcionalmente, ajuste de un contenido de sustancia sólida de la pasta de pigmento metálico de efecto en el intervalo de 50 a 70% en peso por adición de un disolvente orgánico o agua,

de modo que el pigmento metálico de efecto se selecciona del grupo constituido por pigmentos de aluminio, pigmentos de titanio, pigmentos de circonio, pigmentos de cobre, pigmentos de cinc, pigmentos de oro, pigmentos de plata, pigmentos de silicio, pigmentos de estaño, pigmentos de acero, pigmentos de hierro, así como pigmentos de aleaciones de estos, y de modo que el pigmento metálico de efecto está recubierto con al menos una capa de un óxido metálico, seleccionado del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de estos, y de modo que los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de

- 5
 - 10
 - 15
- 1) un silano funcionalizado con una amina primaria y un silano diferente de éste, seleccionado del grupo constituido por silano con función metacrilo, vinilo, ciano, hidroxilo, epoxi, isocianato, mercapto y un silano funcionalizado con una amina secundaria,
 - 2) un silano con función metacrilo y un silano con función isocianato o epoxi, o
 - 3) un silano con función azida y un silano con función metacrilo, vinilo, ciano, amina, hidroxilo, epoxi, isocianato o mercapto.

Además, la presente invención pone a disposición procedimientos como se describen en las reivindicaciones 6 a 9.

Los pigmentos metálicos de efecto y las pastas de pigmentos metálicos de efecto descritos anteriormente son adecuados para su utilización en composiciones de recubrimiento, especialmente en el caso de la preparación de lacas, pinturas, tinta de imprenta, cosméticos tales como, por ejemplo, laca de uñas o materiales sintéticos.

- 20
- Estos presentan después de la elaboración excelentes propiedades de aplicación técnica como también óptica, especialmente con una excelente resistencia a la abrasión y al agua de condensación en combinación con efectos de brillo metálico muy buenos.

- 25
- La utilización conforme a la invención comprende en este caso especialmente las tintas para la impresión offset, para serografía (también en tecnología inMould), tintas para flexografía, tintas para sobreimpresión, tintas para huecogrado, tinta de imprenta por chorro de tinta, para impresión digital (tal como Ink-Jet), sistemas de laca acuosos o cosméticos como laca de uñas. Las utilizaciones conformes a la invención son también particularmente adecuadas para el recubrimiento de materiales sintéticos, piezas de madera, piezas metálicas, piezas de vidrio, para el recubrimiento de bobinas y latas, y para el recubrimiento de elementos de construcción 3D a través de un endurecimiento "dual-cure" con sistemas-PU 2K.

- 30
 - 35
- La incorporación y mezclado de los pigmentos modificados conforme a la invención en los sistemas de recubrimiento tiene lugar de manera habitual, conocida por el experto en la materia. Especialmente son adecuados los mecanismos de agitación con agitadores de hélice o palas para la agitación y mezclado homogeneizado de los pigmentos en el sistema de recubrimiento. Los pigmentos metálicos de efecto, modificados, se pueden añadir en este caso a una mezcla esencialmente acabada, que ya contiene todos los aditivos, o a un producto previo en el cual se incorporan los pigmentos metálicos de efecto, modificados, y seguidamente los aditivos.

- 40
- Los pigmentos metálicos de efecto y las pastas de pigmentos metálicos de efecto presentan sorprendentemente una mejor compatibilidad con un gran número de diferentes aglomerantes. Con ello se incrementa la amplitud de aplicación de los pigmentos metálicos de efecto. Por la selección de combinaciones adecuadas de silanos bifuncionales para la modificación de los pigmentos, estos se pueden utilizar tanto en sistemas basados en agua como también en sistemas basados en disolventes. Además, es posible el empleo en aplicaciones de recubrimiento de bobinas, sistemas que endurecen por IV, sistemas térmica o químicamente reticulables, tales como capas de poliéster, lacas de poliuretano o lacas acrílicas.

- 45
- Como composiciones de recubrimiento endurecibles por UV se pueden emplear sistemas UV/híbridos o sistemas híbridos UV acuosos, así como sistemas de recubrimiento 100% exentos de disolventes, habituales, conocidos por el experto en la materia. Tales sistemas de recubrimiento contienen habitualmente aglomerantes (especialmente prepolímeros), disolventes, agua, monómeros polimerizables reactivos (diluyentes reactivos) y fotoiniciadores, o solo monómeros, prepolímeros (aglomerantes) y fotoiniciadores.

- 50
- Como composiciones de recubrimiento térmica y/o químicamente reticulables se pueden emplear sistemas de lacas que contienen disolventes o sistemas de lacas acuosos, así como sistemas de recubrimiento 100% exentos de disolventes, habituales, conocidos por el experto en la materia. Tales sistemas de recubrimiento contienen habitualmente aglomerantes (especialmente prepolímeros), disolventes, agua, monómeros polimerizables reactivos (diluyentes reactivos) e iniciadores térmica o químicamente reticulantes, o solo monómeros, prepolímeros (aglomerantes) e iniciadores térmica o químicamente reticulantes.

- 55
- Como aglomerantes térmica y/o químicamente reticulables, endurecibles por UV, se pueden emplear aglomerantes habituales, conocidos por el experto en la materia, siendo adecuados para ello tanto los aglomerantes polimerizables

por radicales como también polimerizables por cationes. Ejemplos de aglomerantes polimerizables por radicales son especialmente polímeros con función acrilato o metacrilato, prepolímeros u oligómeros tales como poliéster(metacrilatos, poliéster(meta)acrilatos, amino(meta)acrilatos, (meta)acrilcopolímeros, poliuretan(meta)acrilatos, (meta)acrilatos de resinas epoxídicas. Preferentemente, los aglomerantes contienen 2 a 20 dobles enlaces olefínicos polimerizables, por molécula. Particularmente preferidos son 2 a 6. Ejemplos de aglomerantes polimerizables por cationes son especialmente epoxioligómeros, tales como, por ejemplo, glicerintriglicidiléter, polialquilenglicoldiglicidiléter y resinas de epoxiuretano. Otros ejemplos de aglomerantes son sistemas de resinas de melamina, resinas alquídicas, resinas de silicona, aglomerantes de celulosa, así como resinas epoxídicas. Los aglomerantes se emplean en cantidades habituales, normales para el experto en la materia, especialmente en cantidades de hasta 50% en peso de la composición de recubrimiento, preferentemente hasta 15% en peso.

Los sistemas de recubrimiento que contienen los pigmentos metálicos de efecto, modificados o las pastas de pigmentos metálicos de efecto pueden contener monómeros endurecibles por UV, los cuales se designan también como diluyentes reactivos. Por éstos se entienden moléculas que poseen uno o varios enlaces múltiples carbono-carbono reactivos. Como diluyentes reactivos se pueden emplear los monómeros habituales, conocidos por el experto en la materia. En una forma de ejecución preferida, éstos son monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato o monómeros vinílicos. Ejemplos de acrilatos, respectivamente metacrilatos plurifuncionales, que se pueden emplear en el aglomerante son: diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol-400, 2,2'-bis(4-acriloxi-etoxifenil)propano, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de 1,6-hexandiol, diacrilato de 1,6-hexandiol, dimetacrilato de 1,12-dodecandiol, dimetacrilato de neopentilglicol y trimetacrilato de trimetilolpropano. Ejemplos de monómeros vinílicos son viniléter, etc. Los diluyentes reactivos pueden constituir hasta el 95% en peso, preferentemente 30 a 80% en peso de la composición de recubrimiento.

Los sistemas de recubrimiento que contienen los pigmentos metálicos de efecto, modificados, o las pastas de pigmentos metálicos de efecto pueden contener también fotoiniciadores UV habituales, conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de sistemas endurecibles por radicales son benzofenona y sus derivados, benzoína y sus derivados, acetofenona y sus derivados, antraquinona y sus derivados o también compuestos fosforogánicos. Ejemplos de sistemas endurecibles por cationes son sales onio, especialmente sales de diazonio, sales de sulfonio o sales de yodonio. Los fotoiniciadores se emplean en cantidades habituales, corrientes para el experto en la materia, especialmente en cantidades de 0,5 a 15% en peso de la composición de recubrimiento, preferentemente 2 a 10% en peso.

Junto con estos compuestos, las composiciones de recubrimiento que contienen los pigmentos metálicos de efecto, modificados, o las pastas de pigmentos metálicos de efecto pueden contener inhibidores de polimerización habituales, sustancias de carga habituales, otros pigmentos y aditivos habituales tales como los que se emplean en la industria de las lacas o en la industria de las tintas de imprenta. Como pigmentos son también adecuados negro de carbón, silicatos estratificados, dióxido de titanio, pigmentos de color, carbonato de calcio y caolín, y como sustancias de carga son adecuadas, por ejemplo dióxido de silicio o silicato de aluminio. Como aditivos se pueden emplear los aditivos habituales en la industria de las lacas o la industria de las tintas de imprenta, especialmente dispersantes, redispersantes, inhibidores de polimerización, antiespumantes, catalizadores, inductores de adherencia, agentes de fluencia, espesantes o agentes de mateado.

Las lacas y pinturas conformes a la invención, según su aplicación pueden contener diferentes contenidos de pigmento, como conoce el experto en la materia. De modo particularmente preferido el contenido de pigmento se sitúa en el intervalo de 2 – 45% en peso.

Los pigmentos metálicos de efecto, modificados, o las pastas de pigmentos metálicos de efecto se pueden emplear en diferentes cantidades en lacas o tintas de imprenta técnica o químicamente reticulables, así como en lacas UV o tintas de imprenta UV según el procedimiento de impresión y tipo de pigmento. Para colorantes de impresión, respectivamente tintas de imprenta se pueden deducir de la siguiente tabla, por ejemplo, los porcentajes en peso preferidos de pigmento por peso total de laca, respectivamente tinta. Las lacas, en función del tipo de pigmento contienen preferentemente 2-10% en peso de pigmentos de aluminio, 0,1 a 1,5% en peso en pigmentos Decomet o hasta 30% en peso de pigmentos de bronce de oro.

Proceso de impresión	Bronce de oro	Aluminio	DECOMET®
Impresión flexográfica	35 – 40	15 – 20	2,5 - 4,0
Huecograbado	30 – 35	10 – 12	2,5 - 4,0
Serigrafiado	35 – 40	15 – 20	4,0 - 6,0

Proceso de impresión	Bronce de oro	Aluminio	DECOMET®
Offset	30 – 45	15 – 25	2,5 - 5,0
Lacas	3 – 30	2 – 10	0,1 - 1,5

Se entiende, que las características citadas anteriormente y las posteriores todavía a citar se pueden emplear no solo en las combinaciones indicadas, sino también en otras combinaciones o individualmente, sin abandonar el marco de la presente invención. Esto es especialmente válido para los silanos bifuncionales citados en concreto y para sus combinaciones, para los pigmentos metálicos de efecto, las capas de óxidos metálicos, los aglomerantes, monómeros y sus respectivas cantidades, cuyas diferentes combinaciones se han de considerar como dadas a conocer conforme a la invención.

A continuación se ilustrará la invención con más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

10 Ejemplo 1

15 100 g de pigmento de aluminio Powdal 7400, de la sociedad Schlenk Metallic Pigments GmbH, recubierto con SiO₂ se suspenden en 400 g de isopropanol y bajo agitación se calientan a 60°C. A continuación se añaden rápida y sucesivamente 0,5 g de Dynasytan AMEO (aminopropiltriectoxisilano, APTES), 0,5 g de Dynasytan 6030 (metacriloxipropiltrimetoxisilano, MTMS) (ambos Evonic) y 6 g de amoniaco (25% en H₂O). La mezcla se agita durante una hora a 60°C y a continuación se filtra. La torta de filtración se ajusta a continuación a una proporción de sustancia sólida del 60%. Con esta pasta se llevan a cabo a continuación los ensayos de aplicación técnicos.

Ejemplo 2

20 100 g de pigmento de aluminio Powdal 7400, de la sociedad Schlenk Metallic Pigments GmbH, recubierto con SiO₂, se suspenden en 400 g de isopropanol y bajo agitación se calientan a 60°C. A continuación se añaden rápida y sucesivamente 0,5 g de Dynasytan GLYMO (epoxisilano), 0,5 g de Dynasytan 6030 (MTMS) (ambos Evonic) y 6 g de amoniaco (25% en H₂O). La mezcla se agita durante una hora a 60°C y a continuación se filtra. La torta de filtración se ajusta a continuación a una proporción de sustancia sólida del 60%. Con esta pasta se llevan a cabo a continuación los ensayos de aplicación técnicos.

Ejemplo 3

25 100 g de pigmento de aluminio Powdal 2900, de la sociedad Schlenk Metallic Pigments GmbH, recubierto con SiO₂, se suspenden en 400 g de isopropanol y bajo agitación se calientan a 60°C. A continuación se añaden rápida y sucesivamente 0,5 g de Dynasytan 6030 (MTMS), 0,5 g de de triectoxisililpropilisocianato (3-isocianatopropiltriectoxisilano; Aldrich) y 6 g de amoniaco (25% en H₂O). La mezcla se agita durante una hora a 60°C y a continuación se filtra. La torta de filtración se ajusta a continuación a una proporción de sustancia sólida del 60%.

30 Ejemplo comparativo A:

35 100 g de pigmento de aluminio Powdal 7400, de la sociedad Schlenk Metallic Pigments GmbH, recubierto con SiO₂ se suspenden en 400 g de isopropanol y bajo agitación se calientan a 60°C. A continuación se añaden rápida y sucesivamente 0,5 g de Dynasytan AMEO (APTES) y 6 g de amoniaco (25% en H₂O). La mezcla se agita durante una hora a 60°C y a continuación se filtra. La torta de filtración se ajusta a continuación a una proporción de sustancia sólida del 60%. Con esta pasta se llevan a cabo a continuación los ensayos de aplicación técnicos.

Ejemplo comparativo B:

40 100 g de pigmento de aluminio Powdal 7400, de la sociedad Schlenk Metallic Pigments GmbH, recubierto con SiO₂ se suspenden en 400 g de isopropanol y bajo agitación se calientan a 60°C. A continuación se añaden rápida y sucesivamente 0,5 g de Dynasytan 6030 (MTMS) y 6 g de amoniaco (25% en H₂O). La mezcla se agita durante una hora a 60°C y a continuación se filtra. La torta de filtración se ajusta a continuación a una proporción de sustancia sólida del 60%. Con esta pasta se llevan a cabo a continuación los ensayos de aplicación técnicos descritos anteriormente.

Ejemplo comparativo C:

45 100 g de pigmento de aluminio Powdal 7400, de la sociedad Schlenk Metallic Pigments GmbH, recubierto con SiO₂ se suspenden en 400 g de isopropanol y bajo agitación se calientan a 60°C. A continuación se añaden rápida y sucesivamente 0,5 g de Dynasytan GLYMO (epoxisilano) y 6 g de amoniaco (25% en H₂O). La mezcla se agita

durante una hora a 60°C y a continuación se filtra. La torta de filtración se ajusta a continuación a una proporción de sustancia sólida del 60%. Con esta pasta se llevan a cabo a continuación los ensayos de aplicación técnicos descritos a continuación.

Ensayo del agua de condensación (SWT)

5 En este caso se lleva a cabo una aplicación de dos capas sobre chapas Herbst. Para ello, con las respectivas pastas se prepara una laca con una proporción de pigmento metálico de efecto de 6% en peso. La laca base es un sistema 1K acrilato-PU. El grosor de capa de la capa aplicada y endurecida representa entre 12-15 µm. Después del secado de los paneles a 140°C, se deja reposar el panel durante un día y a continuación se aplica la laca clara. La laca clara es una laca de acrilato 1K convencional, y se somete a cochura a 140°C. El grosor de capa representa entre 17-20 µm. Las chapas de ensayo se someten durante 240 h a una atmósfera saturada de vapor de agua a una temperatura de 40°C. Después de la acción de la temperatura y humedad durante 10 días tiene lugar el dictámen técnico y óptico después de dejar en reposo las chapas durante 1 h.

A continuación se ensaya la adherencia mediante el ensayo de la escotilla cruzada según EN ISO 2409. GT0 corresponde a un buen resultado, es decir a una adherencia muy buena. GT5 representa un claro desprendimiento de la capa de laca (ruptura de la adhesión o también rotura de cohesión), es decir una adherencia muy mala.

Ensayo con la prueba de Tesa en el sistema PVB:

Una tinta de imprenta de 25% de pasta de pigmento metálico (al 60%), 5% isopropanol y 70% de Mowithal B 30 (15% en EtOH) se aplica con una rasqueta de 24 µm sobre un papel cuadrículado pintado y a continuación se seca la cuadrícula durante 24 h a temperatura ambiente. A continuación se lleva a cabo un ensayo con la prueba de Tesa, el cual examina la resistencia a la fractura de la tinta de imprenta. Para ello se pega una tira adhesiva Tesa sobre la capa de tinta de imprenta, se presiona mediante dos pasadas por encima y a continuación se desprende de nuevo. Se examina cuánta tinta de imprenta permanece sobre la tira adhesiva. Aquí, 5 indica un resultado muy bueno y 1 un resultado malo. Esto se realiza según la Norma ISO105-AO3; 1993, DIN EN 20105-AO3; 1994.

Ensayo con prueba de Tesa en la tinta de imprenta UV:

25 Se prepara una tinta de imprenta a partir de 25% de pasta (contenido de sustancia sólida 60%) y 75% de Firnis Flexo UV VP/12213). El siguiente modo operativo corresponde a la descripción del examen del ensayo Tesa en el sistema PVB. A continuación se lleva a cabo el ensayo Tesa, que examina la resistencia a la fractura de la tinta de imprenta. Aquí, 5 indica un resultado muy bueno y 1 un resultado malo. El examen se realiza según la Norma ISO105-AO3; 1993, DIN EN 20105-AO3; 1994.

Examen con el ensayo de abrasión en la tinta de imprenta UV:

35 Se prepara una tinta de imprenta a partir de 25% de pasta (contenido de sustancia sólida 60%) y 75% de Firnis Flexo UV VP/12213. Después se prepara una cuadrícula análogamente al modo de proceder del ensayo Tesa. El transcurso del examen se efectúa análogamente a ISO105-AO3; 1993, DIN EN 20105-AO3; 1994, teniendo lugar el enjuiciamiento según la escala de grises para la evaluación del inicio de la tinción. Aquí, 5 indica un resultado muy bueno y 1 un resultado malo.

En la siguiente Tabla 1 se representan los resultados del ensayo del agua de condensación y del ensayo de abrasión de los ejemplos conformes a la invención y de los ejemplos comparativos.

Tabla 1

	SWT tras 240 h de carga	Ensayo de abrasión en la tinta de imprenta UV
Ejemplo 1	GT1	5
Ejemplo comparativo A	GT1	3
Ejemplo comparativo B	GT3	5

40 En la siguiente Tabla 2 se representan los resultados del ensayo del agua de condensación y del ensayo Tesa de los ejemplos conformes a la invención y de los ejemplos comparativos.

Tabla 2

	SWT tras 240 h de carga	Ensayo Tesa en el sistema PVB	Ensayo Tesa en tinta de imprenta UV
Ejemplo 2	GT1	5	5
Ejemplo comparativo B	GT3	3	5
Ejemplo comparativo C	GT1	5	2

5 Los ensayos precedentes muestran claramente que la combinación conforme a la invención de dos silanos bifuncionales diferentes entre sí es claramente superior a la de los silanos bifuncionales individuales en cuanto a la estabilidad al agua de condensación, resistencia a la abrasión y a las propiedades de adherencia.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento metálico de efecto, modificado, siendo el pigmento metálico de efecto, modificado, un pigmento metálico de efecto, el cual están recubierto con al menos una capa de un óxido metálico seleccionado del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de estos, estando unida a esta capa una capa de silano, la cual comprende al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí o dos unidades derivadas de estos, **caracterizado porque**
- 5 los menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de
- 1) un silano funcionalizado con una amina primaria y un silano diferente de éste, seleccionado del grupo constituido por silano funcionalizado con (meta)acrilo, con vinilo, con ciano, con hidroxilo, con epoxi, con isocianato, con mercapto, y un silano funcionalizado con una amina secundaria.
- 10 2) un silano funcionalizado con (meta)acrilo, y un silano funcionalizado con isocianato o epoxi, o
- 3) un silano funcionalizado con azida, y un silano funcionalizado con (meta)acrilo, con vinilo, con ciano, con amina, con hidroxilo, con epoxi, con isocianato o con mercapto.
2. Pigmento metálico de efecto, modificado, conforme a la reivindicación 1, seleccionándose el óxido metálico del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de éstos, y preferentemente es dióxido de silicio.
- 15 3. Pigmento metálico de efecto, modificado, conforme a la reivindicación 1 o 2, no presentándose en la capa de silano junto a los al menos dos silanos bifuncionales diferentes ningún alquilsilano en la misma capa, y/o no presentando el pigmento metálico de efecto, modificado, ninguna capa más de uno o varios polímeros orgánicos.
- 20 4. Pigmento metálico de efecto, modificado, conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, seleccionándose el pigmento metálico de efecto del grupo constituido por pigmentos de aluminio, pigmentos de titanio, pigmentos de circonio, pigmentos de cobre, pigmentos de cinc, pigmentos de oro, pigmentos de plata, pigmentos de silicio, pigmentos de estaño, pigmentos de acero, pigmentos de hierro, así como pigmentos de aleaciones de estos, y mezclas de estos.
- 25 5. Pigmento metálico de efecto, modificado, conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo el silano funcionalizado con amina un silano con al menos uno grupo amina primaria o secundaria y preferentemente seleccionándose del grupo constituido por:
- 30 3-aminopropiltrióxidosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltrióxidosilano, 3-aminopropiltris(metoxietoxi)silano, 11-aminoundeciltrióxidosilano, 3-aminopropilsilanoetriol, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropildiisopropiletoxosilano, 3-aminopropildimetiletoxosilano, N-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltrióxidosilano, N-aminohexil-2-aminometiltrióxidosilano, N-aminohexil-aminometiltrimetoxisilano, N-aminoetil-11-aminoundeciltrimetoxisilano, (aminometilaminometil)feniltrimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilsilanoetriol, N-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-aminoetilaminoisobutilmetildimetoxisilano, (aminoetilamino)isobutildimetilmetoxysilano, 35 (trimetoxisililpropil)diethylentriamina, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-etilaminoisobutiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxysilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrióxidosilano, N-(n-propil)-3-aminopropiltrióxidosilano, N-(n-propil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-alil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-etilaminoisobutilmetildietoxisilano y N-metil-3-aminopropilmetildimetoxisilano,
- seleccionándose el silano con función (met)acrilo del grupo constituido por:
- 40 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 2-metacriloxietiltrimetoxisilano, 2-metacriloxietiltrióxidosilano, 3-metacriloxipropiltris(metoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropiltris(butoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropiltris(propoxi)-silano, 3-metacriloxipropiltris(butoxi)silano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 2-acriloxietiltrimetoxisilano, 3-acril-oxipropiltrimetoxisilano, 2-acriloxietiltrióxidosilano, 3-acriloxipropiltris(metoxietoxi)silano, 3-acriloxipropiltris(butoxietoxi)silano, 3-acriloxipropil-tris(propoxi)silano y 3-acriloxipropiltris(butoxi)silano,
- 45 seleccionándose el silano con función vinilo del grupo constituido por:
- viniltrimetoxisilano, viniltrióxidosilano, viniletildiclorosilano, vinilmetildiacetoxisilano, vinilmetildiclorosilano, vinilmetildietoxisilano, vinilacetoxisilano y viniltriclorosilano,
- seleccionándose el silano con función ciano del grupo constituido por: 3-cianopropiltrióxidosilano, 3-cianopropiltrimetoxisilano y 2-cianoetiltrimetoxisilano,
- 50 seleccionándose el silano con función isocianato del grupo constituido por: 3-isocianatopropiltrióxidosilano y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano,

seleccionándose el silano con función mercapto del grupo constituido por: 3-mercaptoiltrióxosilano, 3-octanoiltio-1-propiltrióxosilano y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano,

seleccionándose el silano con función epoxi del grupo constituido por: 3-glicidiloxipropiltrimertoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y 1,2-epoxi-4(etiltrióxosilil)-ciclohexano, y/o

5 seleccionándose el silano con función azida del grupo constituido por: 6-azidosulfonihexiltrióxosilano y (azidometil)feniltrimetoxisilano.

6. Procedimiento para la preparación de una pasta de pigmento metálico de efecto, la cual contiene el pigmento metálico de efecto según una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:

10 a) suspender un pigmento metálico de efecto, que está cubierto con al menos una capa de un óxido metálico seleccionado del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de estos, en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes orgánicos y agua,

b) agitar la suspensión bajo calentamiento a una temperatura en un intervalo de 20°C a 80°C,

15 c) añadir al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí, o bien al mismo tiempo o uno tras otro para la preparación de una mezcla,

d) opcionalmente, ajustar a un valor del pH básico o ácido por adición de ácido o base.

e) agitar la mezcla durante un espacio de tiempo de 10 minutos a 20 horas a una temperatura en el intervalo de 20°C a 80°C,

f) opcionalmente, filtrar la mezcla para la obtención de una pasta de un pigmento metálico de efecto, y

20 g) opcionalmente, ajustar un contenido de sustancia sólida de la pasta de pigmento metálico de efecto en el intervalo de 50 a 70% en peso por adición de un disolvente o agua,

25 de modo que el pigmento metálico de efecto se selecciona del grupo constituido por pigmentos de aluminio, pigmentos de titanio, pigmentos de circonio, pigmentos de cobre, pigmentos de cinc, pigmentos de oro, pigmentos de plata, pigmentos de silicio, pigmentos de estaño, pigmentos de acero, pigmentos de hierro, así como pigmentos de aleaciones de estos, y de modo que el pigmento metálico de efecto está recubierto con al menos una capa de un óxido metálico, seleccionado del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de estos, y

de modo que los al menos dos silanos bifuncionales diferentes entre sí se seleccionan a partir de una combinación de

30 1) un silano funcionalizado con una amina primaria y un silano diferente de éste, seleccionado del grupo constituido por silano con función metacrilo, vinilo, ciano, hidroxilo, epoxi, isocianato, mercapto y un silano funcionalizado con una amina secundaria,

2) un silano con función metacrilo y un silano con función isocianato o epoxi, o

35 3) un silano con función azida y un silano con función metacrilo, vinilo, ciano, amina, hidroxilo, epoxi, isocianato o mercapto.

7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, seleccionándose el óxido metálico del grupo constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc y mezclas de estos, y preferentemente de dióxido de silicio.

40 8. Procedimiento conforme a la reivindicación 6 o 7, de modo que la agitación de la suspensión en la etapa b) tiene lugar bajo calentamiento a una temperatura en el intervalo de 25°C a 60°C, preferiblemente tiene lugar hasta aproximadamente 60 °C.

9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6 a 8, de modo que en la etapa d) por adición de una solución acuosa de carácter básico se ajusta un valor del pH en el intervalo de 8 a 11, preferentemente 8,5 a 9,5.

45 10. Procedimiento conforme a la reivindicación 9, de modo que la solución acuosa de carácter básico es una solución de amoniaco, trietilamina o etilendiamina.

11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6 a 10, de modo que la agitación de la mezcla en la etapa e) tiene lugar durante un espacio de tiempo de 30 minutos a 3 horas, preferentemente aproximadamente durante 1 hora a una temperatura en el intervalo de 25°C a 60°C, preferentemente a aproximadamente 60°C.

12. Utilización de un pigmento metálico de efecto, modificado, según un de las reivindicaciones 1 a 5 en una composición de recubrimiento.

13. Utilización conforme a la reivindicación 12, caracterizada en el caso de la composición de recubrimiento se trata de lacas, pinturas para impresión, laca de uñas, tintas, recubrimientos de superficies o materiales sintéticos.