



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 698**

51 Int. Cl.:  
**C09C 1/64** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**C09D 5/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03775462 .9**  
86 Fecha de presentación : **02.10.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1558684**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Composiciones pigmentarias de partículas de aluminio metálico.**

30 Prioridad: **03.10.2002 FR 02 12273**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2007**

73 Titular/es: **CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)  
3, rue Michel Ange  
75016 Paris, FR  
Toyol Europe S.A. y  
Université de Bordeaux I**

72 Inventor/es: **Duguet, Etienne;  
Morvan, Fabrice y  
Lelievre, Hervé**

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 282 698 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).

# ES 2 282 698 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones pigmentarias de partículas de aluminio metálico.

5 La presente invención trata de composiciones pigmentarias a base de partículas de aluminio metálico, destinadas en particular a la formulación de pinturas denominadas “metalizadas”, y particularmente de pinturas con base acuosa, utilizadas particularmente en el ámbito de la industria automovilística.

10 De forma general, las composiciones pigmentarias a base de partículas de aluminio metálico conocidas actualmente se obtienen por los procedimientos denominados “por molienda húmeda”, que consisten en introducir en un dispositivo del tipo molino de bolas (1) el aluminio (generalmente en forma de polvo, obteniéndose generalmente este polvo por atomización, es decir, mediante el enfriamiento del aluminio líquido, pulverizado dentro de un flujo de aire o de gas inerte); (2) un ácido graso (por ejemplo, el ácido oleico o el ácido esteárico); y (3) un solvente alifático o una mezcla de solventes alifáticos (generalmente una mezcla del tipo aguarrás).

15 A continuación de esta deformación plástica en presencia de ácido graso y de solvente(s), se obtiene una pasta que comprende el aluminio en forma de escamas (denominados “pigmentos laminares” o “copos” en inglés), a cuya superficie se han absorbido moléculas de ácidos grasos. Parece posible adelantar que, en el ámbito de este procedimiento, la puesta en práctica conjunta de los ácidos grasos y de los solvente permite a la vez, evitar la soldadura en frío de las partículas de aluminio durante su deformación plástica, y proteger las partículas, de forma momentánea, con respecto a la oxidación, generalmente por el aire ambiente y/o por la humedad.

20 Un ejemplo típico de procedimiento por “molienda húmeda” se describe en la patente US-2.002.891. Este procedimiento, conocido con el nombre de “procedimiento Hall” es actualmente el procedimiento industrial más usual para obtener composiciones pigmentarias de aluminio en forma de escamas. A lo largo de los años, se han puesto a punto los diferentes parámetros a adaptar para obtener diferentes grados de pigmentos, con forma, tamaño y propiedades dados. De este modo, se ha estudiado, por ejemplo, la influencia de la granulometría inicial del polvo de aluminio, del tiempo y de la velocidad de la molienda, del diámetro de las ruedas o del tipo de molino utilizado. Para más detalles sobre este tema, uno puede generalmente referirse a las patentes US-3.901.688, US-3.970.577, US-3.901.688, US-4.236.934, ó US-4.693.754, o a la solicitud EP-305.158.

25 De forma más general, el procedimiento “Hall” y los procedimientos análogos aparecen hoy como procedimientos industriales relativamente fáciles de poner en práctica, en la medida en que sus condiciones operativas óptimas están actualmente bien establecidas, a la vez, en términos de eficacia y de seguridad. Estos procedimientos permiten, entre otros, la obtención de forma sencilla, eficaz y relativamente poco costosa, de pigmentos de aluminio con propiedades determinadas.

30 Sin embargo, a pesar de estas diferentes ventajas, se ha comprobado que las aplicaciones potenciales de los pigmentos de aluminio metálico obtenidos según los procedimientos del tipo “Hall” están limitadas a una puesta en práctica en el seno de las composiciones con base de solvente orgánico, y esencialmente en el seno de composiciones de pinturas con base de solventes orgánicos. En efecto, en presencia de agua, estos pigmentos se corroen rápidamente, lo que se traduce generalmente en una pérdida, al menos parcial, de su brillo metálico (generalmente por la formación, sobre su superficie, de una capa de óxido de un espesor importante) y, sobretodo, en un desprendimiento de hidrógeno no despreciable, que puede generalmente inducir problemas en términos de seguridad (inflamabilidad, incluso explosividad; supresión a nivel de los recipientes de almacenamiento, etc.).

35 Ahora bien, en el momento actual, teniendo en cuenta la evolución de la legislación con vistas a reducir el uso de solventes orgánicos, se busca precisamente el desarrollo, en el dominio de las pinturas, metalizadas o no, de composiciones con base de agua (formulaciones acuosas, denominadas “waterborne”). Los pigmentos del tipo de los obtenidos según el procedimiento “Hall” se muestran claramente inadecuados para este tipo de formulaciones acuosas.

40 En consecuencia, a lo largo de los últimos años, ha habido un esfuerzo para modificar los pigmentos obtenidos según el procedimiento “Hall” con objetos de hacerlos aptos para una utilización en medio acuoso.

45 Hasta la fecha, los intentos realizados en este ámbito han consistido esencialmente en efectuar una modificación de la superficie de las partículas obtenidas como resultado de los procedimientos del tipo “Hall”, consistiendo esta modificación en remplazar las moléculas de ácidos grasos adsorbidas por especies inhibitoras de la corrosión, tales como los ésteres fosfóricos, los fosfatos, los fosfonatos, los vanadatos, los cromatos, los molibdatos, o incluso las sales de tierras raras o los ácidos diméricos. La desorción de las moléculas de ácidos grasos y la adsorción de las especies inhibitoras, necesarias en estos procesos, inducen en general dos etapas pesadas, que deben generalmente realizarse a cubierto del oxígeno y de la humedad, en particular para evitar al máximo una oxidación de las escamas de aluminio durante estas etapas. Otra vía consiste en intentar realizar la encapsulación dentro de una cáscara de polímero o de sílice, lo que precisa de un control riguroso de las condiciones experimentales, particularmente para evitar los fenómenos de aglomeración para conservar la morfología de la partícula inicial.

55 En todos los casos, los procedimientos desarrollados se han revelado como caros y, en general, difícilmente explotables a nivel industrial. Por otra parte, las composiciones pigmentarias de aluminio metálico obtenidas según estos procedimientos se muestran, en general, decepcionantes en términos de resistencia a la corrosión. Finalmente, sus pro-

propiedades ópticas son en la mayoría de los casos mediocres en comparación con las de las composiciones pigmentarias obtenidas directamente al final de los procedimientos del tipo "Hall". Generalmente, este fenómeno se imputa al espesor relativamente importante de la capa de óxido de la superficie, generalmente muy superior a 6 nm (generalmente al menos del orden de 7 a 10 nm).

5

Ahora bien, de forma del todo inesperada, los inventores han descubierto ahora que es posible poner en práctica, en un proceso de deformación plástica del tipo de "molienda" del procedimiento "Hall" usual, no ácidos grasos, sino compuestos concretos, del tipo silano, lo que conduce a la formación de composiciones pigmentarias de aluminio que presentan unas propiedades ópticas comparables, al menos, a las de las composiciones obtenidas según los procedimientos del tipo "Hall", y que presentan por otra parte una muy buena resistencia a la corrosión, en particular con respecto al agua.

10

Los trabajos de los inventores han permitido además poner en evidencia que las composiciones pigmentarias obtenidas en este ámbito están, de forma sorprendente, tan bien adaptadas a las formulaciones acuosas como las formulaciones con base de solventes orgánicos.

15

Por otra parte, los inventores han descubierto igualmente que, de forma sorprendente, las condiciones a poner en práctica, después de una molienda con los compuestos del tipo silano, pueden ser calcadas a las condiciones establecidas para los procesos del tipo "Hall" usuales.

20

Sobre la base de estos descubrimientos, uno de los objetivos de la invención es proporcionar composiciones pigmentarias que presentan unas propiedades ópticas al menos comparables a las de las composiciones pigmentarias obtenidas según los procedimientos usuales del tipo "Hall", pero que poseen una resistencia aumentada a la corrosión. En este ámbito, la invención tiene en particular por objetivo proporcionar unas composiciones pigmentarias de aluminio metálico, generalmente utilizables en medios acuosos, en las cuales las partículas de aluminio presentan una estabilidad importante con respecto a la oxidación y a la corrosión.

25

Otro objetivo de la invención es proporcionar unas composiciones pigmentarias de aluminio metálico susceptibles de poder ser puestas en práctica tan bien en un medio acuoso como en un medio de solvente orgánico.

30

De forma más general, la invención tiene igualmente por objetivo proporcionar un procedimiento sencillo, eficaz y poco costoso, que permita la preparación de partículas de aluminio metálico estabilizadas con respecto a la oxidación y a la corrosión por el agua y el aire.

35

De este modo, según un primer aspecto, la presente invención tiene por objeto una composición pigmentaria que comprende unas partículas (p) a base de aluminio metálico, teniendo dichas partículas (p) una capa de oxidación de la superficie con un espesor medio de como mucho igual a 5 nm, y estando recubiertas dichas partículas (p) por una capa protectora que comprende unas cadenas hidrocarbonadas R unidas a la superficie de las partículas (p) mediante el intermediario de unión [partícula]-Al-O-Si-R.

40

Por "partículas a base de aluminio metálico" se entienden, en el ámbito de la presente invención, las partículas que comprenden aluminio en estado metálico. En esas partículas, la cantidad total de aluminio elemental presente representa preferiblemente al menos el 50% en masa, ventajosamente al menos el 70% en masa, y más preferiblemente al menos el 90% en masa, en relación a la cantidad de elementos metálicos presentes en dichas partículas. Por otra parte, en las partículas a base de aluminio metálico según la invención, lo más frecuentemente se prefiere que la cantidad de aluminio en el estado metálico represente al menos el 90% de la cantidad total de aluminio (ventajosamente al menos el 95%, y aún más preferiblemente al menos el 98%, y de forma particularmente ventajosa al menos el 99%, incluso al menos el 99,5%). De forma particularmente preferida, las partículas puestas en práctica en la invención son unas partículas esencialmente a base de aluminio metálico, es decir, unas partículas constituidas por al menos el 99,5% en mas (preferiblemente al menos el 99,7% en masa) de aluminio en el estado metálico.

50

Por regla general, las partículas (p) presentes en las composiciones de la invención son unas partículas anisótropas, de dimensiones medias inferiores o iguales a 500 micrones, preferiblemente inferiores a 400 micrones, y ventajosamente inferiores a 300 micrones.

55

De este modo, generalmente las partículas (p) son unas partículas del tipo escamas, con un diámetro transversal medio inferior o igual a 500 micrómetros, preferiblemente de entre 1 y 400 micrómetros, más preferiblemente de entre 2 y 250 micrómetros, ventajosamente de entre 5 y 100 micrómetros, y con un espesor medio inferior o igual a 3 micrómetros, y preferiblemente comprendido entre 0,1 y 2 micrómetros. En general, el factor de forma de las partículas (p) (cociente del espesor medio y del diámetro transversal medio) está comprendido entre 1/5 y 1/1000, y preferiblemente entre 1/10 y 1/100.

60

Por otra parte, cualquiera que sea su morfología exacta, las partículas (p) presenten en las composiciones pigmentarias de la invención poseen generalmente una superficie específica comprendida entre 0,5 y 100 m<sup>2</sup>/g, estando esta superficie específica ventajosamente comprendida entre 1 y 10 m<sup>2</sup>/g, y preferiblemente del orden de 5 m<sup>2</sup>/g.

65

## ES 2 282 698 T3

De forma característica, las partículas (p) presentes en las composiciones de la invención presentan una capa de oxidación de la superficie con un espesor medio al menos igual a 5 nm, este espesor de la capa de oxidación de la superficie puede ser, en ciertos casos, inferior a 4 nm.

5 El espesor de la capa de oxidación de la superficie, a la cual se ha hecho referencia aquí, puede medirse particularmente mediante espectroscopia electrónica Auger según un procedimiento clásico, el cual consiste en establecer la composición química de la superficie de los pigmentos estudiados, y a continuación efectuar un decapado iónico de la superficie lo que permite acceder a capas más profundas, lo que permite analizar poco a poco las diferencias de la superficie. El establecimiento del perfil de concentración de los diversos elementos químicos (aluminio y oxígeno en el caso presente) en función de la profundidad permite evaluar el espesor de la capa de óxido. Esta técnica, puesta en práctica usualmente por los operadores de aparatos de espectroscopia electrónica Auger, permite obtener en general una precisión del orden del nanómetro para la medida del espesor de la capa de oxidación de la superficie.

15 Sin querer estar atado de forma alguna a una teoría particular, parece que se puede adelantar que el reducido espesor de la capa de oxidación de las partículas (p) se traduce en unas buenas cualidades ópticas para las composiciones pigmentarias de la invención, especialmente en lo que concierne a la brillantez y resplandor metálicos. Sea cual sea la causa, las composiciones pigmentarias de la invención presentan, por regla general, unas características de brillantez al menos similares a las de las composiciones comerciales usuales obtenidas según el procedimiento "Hall".

20 Una característica esencial de las partículas (p) presentes en el seno de las composiciones de la invención, es la presencia específica sobre su superficie de una capa protectora que comprende las cadenas hidrocarbonadas R.

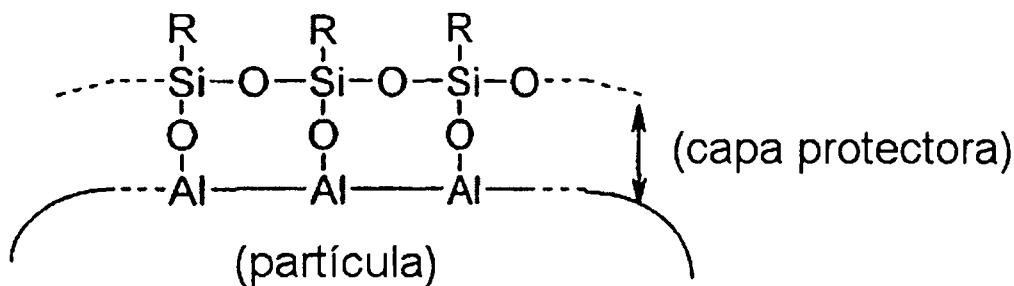
25 Por el término "capa protectora", se entiende, en el marco de la presente descripción, una capa orgánica que recubre totalmente las partículas (p) y asegura una protección del aluminio metálico con respecto a la corrosión y/u oxidación, y preferiblemente con respecto a la corrosión y a la oxidación.

30 Esta capa protectora está constituida, de forma característica, en su totalidad o parcialmente por unas cadenas hidrocarbonadas R unidas a la superficie de las partículas (p) por el intermediario de unión [partícula]-Al-O-Si-R. La capa protectora de las partículas (p) puede comprender, en ciertos casos particulares, unas cadenas orgánicas unidas de forma no covalente a las partículas, especialmente las cadenas complejadas sobre la superficie de las partículas o unidas sobre su superficie por enlaces iónicos, y aun por puentes de hidrógeno. En ciertos casos particulares, la capa protectora puede comprender igualmente elementos de naturaleza no orgánica. No obstante, generalmente las cadenas unidas de forma covalente a las partículas (p) son mayoritarias en el seno de la capa.

40 De esta manera, por regla general, la cantidad media de cadenas hidrocarbonadas R unidas a la superficie de las partículas (p) mediante el intermediario de unión [partícula]-Al-O-Si-R permanece superior o igual a 10 micromoles por m<sup>2</sup> de superficie de pigmentos, siendo esta cantidad preferiblemente al menos igual a 12 micromoles por m<sup>2</sup>, y ventajosamente al menos igual a 14 micromoles por m<sup>2</sup>, y preferiblemente del orden de 16 micromoles por m<sup>2</sup>.

45 Por otro lado, generalmente la capa protectora de las partículas (p) no contiene absolutamente ningún ácido graso. De forma más general, las composiciones de la invención están, por regla general, exentas de la presencia de todo ácido graso, o de sal de ácido graso.

50 Preferiblemente, la capa protectora está constituida esencialmente por cadenas hidrocarbonadas R unidas a la superficie de las partículas (p) por el intermediario de unión [partícula]-Al-O-Si-R. Según una variante particularmente ventajosa, la capa protectora puede adoptar la forma de una cáscara de polímero, formando una película protectora continua alrededor de las partículas (p), teniendo la estructura esquemática representada en la Figura 1 siguiente.



65 (figura 1)

## ES 2 282 698 T3

Las cadenas hidrocarbonadas R que constituyen la capa protectora, que están unidas a la superficie de las partículas (p) por el intermediario de unión [partícula]-Al-O-Si-R, preferiblemente se escogen de entre:

- 5 - las cadenas alquílicas, lineales o no lineales, que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, y ventajosamente entre 8 y 18 átomos de carbono. En este contexto, están particularmente adaptadas según la invención, especialmente las cadenas metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo, cosilo, heptacosilo, triaconilo, siendo las cadenas octadecilo, octilo, decilo, dodecilo y hexadecilo las más particularmente preferidas.
- 10 - las cadenas alquílicas, lineales o no lineales, total o parcialmente fluoradas, eventualmente hidroxiladas, que contiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferiblemente entre 8 y 18 átomos de carbono. En este contexto, son particularmente preferidas las cadenas que contienen (o están constituidas por) los grupos fluorometilo, trifluorometilo, trifluoropropilo, heptadecafluorotetrahydrodecilo, heptafluoroisopropoxi-propilo, y tridecafluorotetrahydrooctilo;
- 15 - las cadenas alquénilo o alquinilo, lineales o no lineales, que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente entre 8 y 18 átomos de carbono, y preferiblemente las cadenas que contienen grupos vinilo, alilo, hexenilo, octenilo, undecenilo y dococenilo;
- 20 - las cadenas hidrocarbonadas cíclicas, preferiblemente aromáticas, eventualmente halogenadas, que contienen entre 6 y 30 átomos de carbono, tales como los grupos bencilo, fenilo, fenetilo, estirilo, tolilo, bromobencilo, clorobencilo, fluorobencilo, fluorofenilo, clorofenilo o yodofenilo.
- 25 - las cadenas hidrocarbonadas, lineales o no lineales, que contiene de 1 a 30 átomos de carbono (preferiblemente entre 8 y 18 átomos de carbono), y sustituidas por al menos una amina funcional, y especialmente los grupos aminopropilo, aminobutilo, aminofenilo, aminoetilaminopropil, dietilentriaminopropil;
- 30 - las cadenas hidrocarbonadas que contienen de 3 a 30 átomos de carbono y que comprenden grupos polimerizables, tales como las cadenas epoxihexilo, epoxipropoxipropilo, metacriloximetilo o metacriloxipropilo.

Habida cuenta de la buena estabilidad de las partículas (p) con respecto a la oxidación y a la corrosión, las composiciones de la invención pueden presentarse en general bajo diversas formas.

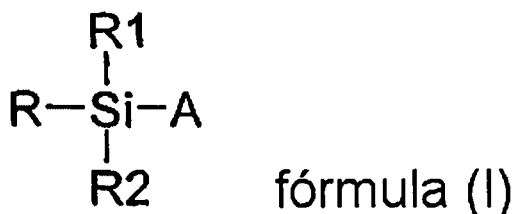
De este modo, las composición según la invención pueden presentarse, por ejemplo, bajo la forma de polvo que comprende las partículas (p) en estado seco, siendo este polvo redispersable en el agua, o bien en un solvente orgánico (solventes polares o apolares, tales como las mezclas de hidrocarburos, los glicoles, o incluso los alcoholes), o bien en el seno de una matriz polimérica (especialmente en una matriz a base de poliestireno, policloruro de vinilo, poliuretano, poliéster, polialquídico, o de un polímero poliacrílico o polimetacrílico).

Sobre todo, debe destacarse que las composiciones pigmentarias de la invención pueden presentarse bajo la forma de dispersiones que comprenden las partículas (p) en el seno de un medio acuoso. Las composiciones de la invención pueden igualmente tener la forma de dispersiones que comprenden las partículas (p) en el seno de un medio solvente (solvente polar o apolar, especialmente mezclas de hidrocarburos, glicoles o alcoholes). Cuando las composiciones de la invención se presentan bajo la forma de dispersiones en medio acuoso o en medio solvente, su concentración en partículas (p) puede variar en general entre 25 y 90% en masa, y esta concentración está preferiblemente comprendida entre 50 y 75% en masa.

Según otro aspecto, la presente invención concierne igualmente a un procedimiento de preparación de las composiciones pigmentarias que acaban de definirse.

Este procedimiento se caracteriza por comprender una etapa (E) consistente en deformar, bajo tensión mecánica, las partículas (p<sub>0</sub>) a base de aluminio metálico, en presencia de los siguientes compuestos:

- (i) silanos que respondan a la fórmula (I) siguiente:



en la cual:

- R representa una cadena hidrocarbonada tal como se ha definido anteriormente;

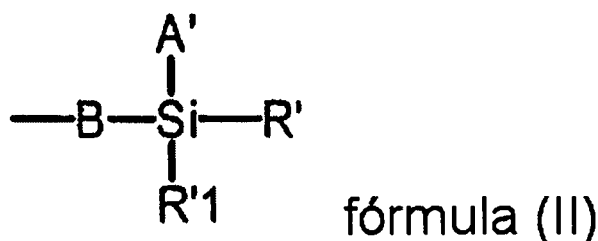
5 - A designa un grupo hidrolizable; y

- R1 y R2, idénticos o diferentes, representan cada uno:

10 - un grupo hidrolizable, idéntico o no al grupo A (llegado el caso, preferiblemente idéntico al grupo A)

- una cadena hidrocarbonada, idéntica o no a la cadena R (llegado el caso, preferiblemente idéntica a la cadena R);

15 - un grupo de la fórmula (II):



en la cual:

30 - B es una cadena hidrocarbonada, eventualmente interrumpida por átomos de oxígeno, que posee en general entre 1 y 10 átomos de carbono, siendo esta cadena preferiblemente una cadena poli(óxido de propileno) o una cadena de nonilo, heptilo, octilo, hexilo, pentilo, butilo, propilo, etilo o metilo.

- A' tiene uno de los significados dados más arriba para A;

35 - R' tiene uno de los significados dados más arriba para R;

40 - R'1 designa un grupo hidrolizable, idéntico o no al grupo A' (y, llegado el caso, preferiblemente idéntico al grupo A'), o bien una cadena hidrocarbonada, idéntica o no al grupo R' (y, llegado el caso, preferiblemente idéntica al grupo R');

(ii) agua, al menos en el estado de trazas, siendo aportada generalmente este agua por el agua adsorbida de forma natural sobre la superficie de las partículas de aluminio (p<sub>0</sub>), y;

45 (iii) un solvente orgánico.

La deformación bajo tensión mecánica puesta en práctica en la etapa (E) pretende realizar una deformación de las partículas (p<sub>0</sub>).

50 De forma ventajosa, esta deformación bajo tensión mecánica de las partículas (p<sub>0</sub>) se realiza en el seno de un molino, generalmente en el seno de un molino de bolas, en presencia de los compuestos (i), (ii) y eventualmente (iii).

55 Como se ha destacado, los inventores han puesto en evidencia que las condiciones a poner en práctica en la etapa (E) del procedimiento de la invención pueden ser calcadas a las condiciones clásicas de puesta en práctica del procedimiento "Hall", sustituyendo el ácido graso generalmente utilizado, por un compuesto de la fórmula (I). Así pues, las condiciones de puesta en práctica de la etapa (E) pueden especialmente ser las descritas en las patentes US-3.901.688, US-3.970.577, US-3.901.688, US-4.236.934, ó US-4.693.754, o a la solicitud EP-305.158.

60 Siguiendo una variante particular, que puede mostrarse como ventajosa, la etapa (E) del procedimiento de la invención puede comportar una etapa preliminar consistente en someter las partículas (p<sub>0</sub>), en suspensión en el solvente (iii), a una deformación bajo tensión mecánica (en general dentro de un molino de bolas), estando seguida esta etapa por una segunda etapa consistente en proseguir la deformación de las partículas (p<sub>0</sub>) bajo tensión mecánica, en presencia del conjunto de los constituyentes (i), (ii) y (iii). Alternativamente, la etapa (E) del procedimiento de la invención puede realizarse también introduciendo simultáneamente el conjunto de los diversos constituyentes (i), (ii) y (iii) desde el inicio del proceso de deformación bajo tensión mecánica.

65 Sin querer estar atado de forma alguna a una teoría particular, parece que se puede adelantar que, si las condiciones de puesta en práctica de la etapa (E) son globalmente similares a las del procedimiento "Hall", los mecanismos puestos

## ES 2 282 698 T3

en juego durante la deformación mecánica parecen ser, por lo que se refiere a ellos, extremadamente diferentes. Así pues, en el procedimiento de la invención, los compuestos de la fórmula (1) parecen desempeñar un papel de lubricante análogo al de los ácidos grasos del procedimiento "Hall", pero sobre la superficie de las partículas de aluminio se produce una reacción química real, y no un simple fenómeno de adsorción como en el caso del procedimiento "Hall".

5 Tomando como base estos elementos, el procedimiento de la invención puede definirse como un proceso mecanoquímico que induce simultáneamente (1) una deformación del polvo de aluminio, y (2) una reacción de formación de enlaces covalente Al-O-Si-R sobre la superficie de las partículas durante la deformación.

10 Las partículas ( $p_0$ ) puestas en práctica en la etapa (E) son partículas a base de aluminio metálico que comprenden preferiblemente al menos un 99% en peso, ventajosamente al menos el 99,5% en peso (y más preferiblemente al menos el 99,7%, cerca del 99,9% en peso) de aluminio metálico. Estas partículas ( $p_0$ ) presentan ventajosamente un tamaño medio inicial comprendido entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ , este tamaño medio de las partículas ( $p_0$ ) iniciales es ventajosamente al menos igual a 1  $\mu\text{m}$  y preferiblemente al menos igual a 3  $\mu\text{m}$ , entendiéndose que es preferible que esta granulometría inicial permanezca inferior a 50  $\mu\text{m}$  y preferiblemente inferior a 30  $\mu\text{m}$ . En lo que concierne a las dimensiones medias  
15 iniciales de las partículas ( $p_0$ ), se define en general un tamaño límite denominado "d50" que es tal que el 50% de las partículas de la población de partículas ( $p_0$ ) presenta un tamaño inferior este tamaño límite d50. Del mismo modo, se pueden definir otros dos tamaños límites de referencia, denominados respectivamente "d10" y "d90", que designan los tamaños límites tales que el 10% (respectivamente el 90%) de las partículas de la población de partículas ( $p_0$ ) presenta un tamaño inferior este tamaño límite d10 (respectivamente d90).  
20

Las partículas ( $p_0$ ) puestas en práctica en la etapa (E) son partículas de aluminio metálico pulverulentas obtenidas por atomización, es decir, enfriando el aluminio líquido pulverizado, por ejemplo, en un flujo de gas inerte o en un flujo de aire. Así pues, las partículas ( $p_0$ ) pueden especialmente ser partículas del tipo de las comercializadas por las sociedades Toyal Europe S.A., Toyal America Inc. y Toyo Aluminium K.K, bajo las denominaciones "grade 406S",  
25 "grade 409S", o "grade 432".

Según una variante particular de la invención, las partículas ( $p_0$ ) pueden ser unas partículas que se han injertado previamente con cadenas orgánicas, especialmente con las cadenas orgánicas del tipo de las cadenas R presentes en los silanos, estas partículas injertadas pueden obtenerse por ejemplo mediante un tratamiento previo de las partículas de  
30 aluminio (especialmente los grados "406S", "409S" o "432" tales como los citados previamente) por un silano de la fórmula (I), en presencia de trazas de agua, siendo generalmente suficiente el agua adsorbida de forma natural sobre la superficie de las partículas de aluminio.

Los compuestos silánicos de la fórmula (1) puestos en práctica en la etapa (E) del procedimiento de la invención  
35 comportan, de forma característica, al menos un grupo A hidrolizable.

Por "grupo hidrolizable" se entiende, en el marco de la presente invención, un grupo capaz de reaccionar en presencia de agua o de trazas de agua para formar un grupo -OH. Preferiblemente, entre los silanos de la fórmula (I) puestas en práctica en la etapa (E), los grupos hidrolizables presentes (a saber, el grupo A y eventualmente el grupo  $R_1$   
40 y/o el grupo  $R_2$  y/o el grupo  $R_1'$ , llegado el caso) es escogen de entre los grupos cloro (-Cl), alcoxilo (preferiblemente los grupos alcoxilos de  $C_1$  a  $C_6$ ), y ariloxi (en general los grupos ariloxilos que comportan de 6 a 12 átomos de carbono), escogiéndose estos grupos preferiblemente de entre los grupos cloro, metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, N-butoxilo, o fenoxilo.

45 En caso de que unos de los grupos hidrolizables presentes sobre el silano sea un grupo cloro, debe destacarse que la hidrólisis comporta una liberación de ácido clorhídrico que generalmente es necesario atrapar con la ayuda de amina. En consecuencia, se prefieren las funciones del tipo alcoxilo y ariloxilo. Por tanto, por regla general, se prefiere que los grupo hidrolizables de los compuestos de la fórmula (I) sean compuestos del tipo alcoxilo y ariloxilo.

50 En general, los silanos de la fórmula (I) puestos en práctica en la etapa (E) del procedimiento de la invención son silanos monofuncionales, es decir, silanos que llevan una única cadena hidrocarbonada (a saber, el grupo R), y en donde los grupos  $R_1$  y  $R_2$  son grupos hidrolizables (en general, grupos alcoxilo y ariloxilo). En efecto, la puesta en práctica de tales silanos permite obtener generalmente, al final, por homopolimerización de los grupos silanos, unas capas protectoras del tipo cápsula polimérica alrededor de las partículas, tales como las representadas esquemáticamente en  
55 la Figura 1.

Sin embargo, puede ser interesante que los silanos puestos en práctica en la etapa (E) posean dos o tres cadenas hidrocarbonadas, es decir, que el grupo  $R_1$  y/o el grupo  $R_2$  representen una cadena hidrocarbonada tal como la definida previamente. En este caso, es preferible sin embargo que las cadenas hidrocarbonadas presentes sean unas cadenas  
60 que presentan un número relativamente reducido de átomos de carbono, a saber, preferiblemente menos de 10 átomos de carbono, y ventajosamente menos de 5 átomos de carbono, siendo estas cadenas de forma particularmente preferida los grupos metilo o etilo.

65 Cuando uno de los grupos  $R_1$  o  $R_2$  designa un grupo silano hidrocarbonado de la fórmula (II), es preferible que el otro de los grupos  $R_2$  o  $R_1$  designe un grupo hidrolizable, o una cadena hidrocarbonada, idéntica o diferente de la cadena R. En la fórmula (ii), el grupo  $R_1'$  designa preferiblemente un grupo hidrolizable.

## ES 2 282 698 T3

Por regla general, en el procedimiento de la invención, la cantidad de silano de la fórmula (I) empleado en la etapa (E) es preferiblemente inferior a 40 g por kg de aluminio, siendo generalmente esta cantidad inferior o igual a 400 g por kg de aluminio.

5 El solvente (iii) empleado en la etapa (E) del procedimiento de la invención es, en general, un solvente que garantiza la protección de las partículas contra la humedad. En este marco, lo más habitual es que se prefiera, por tanto, que el solvente (iii) sea un solvente hidrófobo, ventajosamente apolar. Por contra, el solvente (iii) se escoge en general con objeto de realizar la molienda en condiciones de seguridad óptimas, y en este marco se prefiere especialmente que ese solvente posea un punto de inflamabilidad lo más elevado posible. Por otra parte, es ventajoso, especialmente para  
10 limitar las pérdidas de solvente por evaporación (que pueden ser fuentes de incendio), que el solvente (iii) tenga una volatilidad lo más débil posible. Se prefiere además que este solvente sea fácilmente eliminable al final del proceso. Así pues, el solvente (iii) puede escogerse ventajosamente de entre las mezclas de hidrocarburos, tales como las mezclas de hidrocarburos alifáticos, tales como las mezclas del tipo aguarrás, y/o de entre las mezclas de hidrocarburos aromáticos.

15 Lo más habitual, cualquiera que sea su naturaleza, es que la cantidad de solvente orgánico (iii) empleado en la etapa (E) esté comprendida entre 1 y 10 kg por kg de aluminio, siendo generalmente esta cantidad superior o igual a 2 kg por kg de aluminio, y siendo ventajosamente inferior o igual a 8 kg por kg de aluminio.

20 Por otro lado, la etapa (E) del procedimiento de la invención se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre 10 y 80°C, siendo esta temperatura preferiblemente al menos igual a 20°C, y preferiblemente inferior o igual a 50°C. Por otro lado, puede ser ventajoso realizar la etapa (E) bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón). Sin embargo, en el caso general, la utilización de tal gas inerte no es indispensable.

25 Habitualmente el procedimiento de la invención comprende, a continuación de la etapa (E), una etapa de maduración que consiste habitualmente en dejar el medio en reposo, durante una duración generalmente igual al menos a 24 horas, preferiblemente a una temperatura superior o igual a 20°C, y ventajosamente a una temperatura comprendida entre 40 y 60°C. Según una variante particular, el procedimiento de la invención puede comprender, a continuación de la etapa (E) y de la eventual etapa suplementaria de maduración, una etapa adicional de eliminación del solvente,  
30 a través de la cual se obtiene una composición bajo la forma de un polvo. Este polvo puede dispersarse enseguida en una fase solvente, acuosa u orgánica, a través de la cual se obtiene una composición en forma de dispersión, respectivamente acuosa u orgánica.

35 Según otro modo de realización de la presente invención, las composiciones pigmentarias definidas anteriormente pueden obtenerse igualmente según un segundo procedimiento de preparación que comprende una etapa similar a la etapa (E) definida anteriormente, pero llevada a cabo en ausencia de solvente orgánico y bajo atmósfera de gas inerte (argón o nitrógeno, por ejemplo).

40 Este segundo procedimiento de preparación comprende por consiguiente, en general, una etapa (E), consistente en deformar, bajo tensión mecánica y en una atmósfera de gas inerte, las partículas ( $p_0$ ) a base de aluminio metálico, en presencia de los siguientes compuestos:

(i') silanos que respondan a la fórmula (I) tal y como la definida anteriormente, y

45 (ii') agua, al menos en el estado de trazas, siendo aportada generalmente este agua por el agua adsorbida de forma natural sobre la superficie de las partículas de aluminio ( $p_0'$ ).

50 En general, esta etapa (E') es una etapa de troquelado en frío del tipo de la puesta en práctica en el procedimiento conocido con el nombre de "proceso Bessemer". De este modo, en general, la etapa (E') consiste en colocar las partículas del tipo ( $p_0'$ ) en un yunque de acero y deformar estas partículas bajo la acción del martillo en presencia de silanos (i').

55 Las partículas ( $p_0'$ ) empleadas en la etapa (E') pueden ser, en el caso general, tal y como se han definido anteriormente las partículas ( $p_0$ ). Así pues, se prefiere que estas partículas sean partículas a base de aluminio metálico que comprenden preferiblemente al menos el 99,7% en masa, y más preferiblemente el 99,9 en masa de aluminio metálico, presentando estas partículas ventajosamente un tamaño medio inicial comprendido entre 0,1 y 100 micrómetro.

60 Los silanos empleados en la etapa (E') pueden escogerse de entre todos los silanos de la fórmula (I), tal y como los empleados en la etapa (E) definida anteriormente.

65 Por otro lado, la etapa (E') del segundo procedimiento de la invención se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre 10 y 80°C. El gas inerte empleado en esta etapa puede ser especialmente el nitrógeno, el argón o una mezcla de estos dos gases.

Cualquiera que sea su modo de obtención, las composiciones pigmentarias de la invención pueden emplearse en numerosos dominios de aplicación, especialmente teniendo en cuenta su resistencia a la corrosión y a la oxidación. En particular, las composiciones según la invención pueden utilizarse por ejemplo para la formulación de pinturas metalizadas, especialmente para las pinturas metalizadas utilizadas en el dominio del automóvil, o bien aún para las

## ES 2 282 698 T3

pinturas industriales, estas pinturas pueden ser unas pinturas a base acuosa. Las composiciones de la invención pueden utilizarse igualmente para formular tintas de impresión con aspecto metalizado, o bien aún para materiales plásticos con aspecto metalizado. Estas diferentes utilizaciones constituyen otro objeto específico de la presente invención.

5 Las composiciones de pinturas metalizadas que comprenden una composición según la invención, y en particular las composiciones de pinturas metalizadas de base acuosa, constituyen igualmente un objeto particular de la presente invención, lo mismo que las tintas de impresión con aspecto metalizado y los materiales plásticos con aspecto metalizado que integran composiciones pigmentarias según la invención.

10 Las características y las diferentes ventajas de la invención aparecerán todavía más claramente a la vista de los ejemplos ilustrativos expuestos a continuación.

### Ejemplo 1

15 *Preparación de una composición pigmentaria según la invención*

En un molino cilíndrico horizontal provisto de barras deflectoras, de diámetro interno igual a 500 mm y con una profundidad interna igual a 200 mm, se han introducido 32 kg de bolas de acero de diámetro igual a 2 mm. A continuación se introducen en este molino 800 g de polvo de aluminio (d10 = 4  $\mu\text{m}$ , d50 = 11  $\mu\text{m}$  y d90 = 19  $\mu\text{m}$ )  
20 obtenido mediante atomización (aluminio comercializado por la sociedad Toyal Europe S.A.) y 2800 g de aguarrás (Petrosol 15A/15-20 comercializado por CEPESA). Se ha sometido la mezcla de aluminio y de aguarrás a 30 minutos de molienda a 24 vueltas por minuto, a continuación de la cual se ha añadido dentro del molino una dispersión de 80 g de octadeciltrimetoxisilano en 2700 g de aguarrás. Se ha proseguido la molienda a 24 vueltas por minuto durante 8 horas.

25 Debe destacarse que el polvo de aluminio utilizado en este ejemplo contiene de forma natural trazas de agua adsorbidas sobre su superficie, lo que basta para permitir la hidrólisis de las moléculas de silano introducidas.

30 Al final de la molienda, se ha obtenido un lodo que se ha sometido a un filtrado sobre un tamiz de 38 micrómetros, después sobre un tamiz de 25 micrómetros. A continuación se ha sometido la pasta obtenida de ese modo a una filtración bajo vacío con objeto de obtener una pasta pigmentaria en donde la proporción de materia no volátil se ha llevado al 65% mediante el mezclado de la pasta pigmentaria en presencia de la cantidad necesaria de aguarrás.

35 La pasta obtenida se ha sometido a continuación a una etapa de maduración durante 15 días a una temperatura de 50°C.

### Ejemplo 2

40 *Preparación de una composición pigmentaria según la invención*

En el molino del Ejemplo 1, relleno de 32 kg de bolas de acero de diámetro igual a 2 mm, se han introducido 800 g de polvo de aluminio tal como el utilizado en el Ejemplo 1 (d10 = 4  $\mu\text{m}$ , d50 = 11  $\mu\text{m}$  y d90 = 19  $\mu\text{m}$ ), 2800 g de aguarrás (Pétrosol 15A/15-20 comercializado por CEPESA) y 4 g de 1,2-bis(trietoxisilil)etano. Se ha sometido la mezcla a 30 minutos de molienda a 24 vueltas por minuto, a continuación de la cual se ha añadido al interior del  
45 molino una dispersión de 80 g de octadeciltrimetoxisilano en 2700 g de aguarrás. Se ha proseguido la molienda a 24 vueltas por minuto durante 8 horas.

50 Al final de la molienda, se ha obtenido un lodo que se ha sometido a un filtrado sobre un tamiz de 38  $\mu\text{m}$ , después sobre un tamiz de 25 micrómetros. A continuación se ha sometido la pasta tamizada dos veces a una filtración bajo vacío con objeto de obtener una pasta pigmentaria en donde la proporción de materia no volátil se ha llevado al 65% mediante el mezclado de la pasta pigmentaria en presencia de la cantidad necesaria de aguarrás.

La pasta se ha sometido a continuación a una etapa de maduración durante 15 días a una temperatura de 50°C.

55 Ejemplo 3

*Ensayo de la resistencia a la corrosión en medio acuoso*

60 La pasta pigmentaria madura obtenida al final del Ejemplo 1 se ha sometido a un ensayo denominado de gasificación ("gassing"), consistente en formular los pigmentos en un sistema de pintura en fase acuosa (los pigmentos se introducen, a razón de una concentración del 4% en aluminio metálico, en una composición de pintura acuosa poliéster, de pH comprendido entre 7,8 y 8,2), y después en determinar la cantidad de hidrógeno producido por corrosión de los pigmentos de aluminio en esta formulación. El ensayo de gasificación realizado se ha efectuado a 40°C.

65 A título comparativo, se ha efectuado el mismo ensayo de gasificación sobre la misma masa de pigmentos clásicos obtenidos por molienda, en presencia de ácido oleico, según el procedimiento de "Hall" en condiciones idénticas (polvo, molino, bolas, temperatura, velocidad de rotación...). El volumen de hidrógeno desprendido durante el ensayo de gasificación realizado sobre los pigmentos de la invención no sobrepasa los 4 ml, incluso para un lodo de 50 horas,

## ES 2 282 698 T3

mientras que, para los pigmentos clásicos, el volumen de hidrógeno desprendido sobrepasa los 6 ml para lodos de 4 horas, siendo este volumen superior a 20 ml para lodos de 6 horas. Este ejemplo ilustra bien la resistencia a la corrosión de las composiciones pigmentarias de la invención, muy superiores a la de los pigmentos "Hall".

### 5 Ejemplo 4

#### *Características colorimétricas*

10 Las dos pastas pigmentarias ensayadas en el Ejemplo 3 se han analizado igualmente, desde el punto de vista de sus características colorimétricas, en un colorímetro X-Rite MA68, después de su formulación en un sistema de pintura a base de solvente (a razón de una concentración del 5% de aluminio metálico en una pintura del tipo poliacrílica).

15 Las características de las composición madura del Ejemplo 1 y de la composición del tipo "Hall" se detallan en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

20 *Características colorimétricas de una composición según la invención, comparada con una composición usual del tipo "Hall"*

	Composición madura del EJEMPLO 1	Composición del tipo "Hall"
L* 15°	137,09	139,82
L* 25°	108,68	108,18
L* 45°	64,48	62,27
L* 75°	38,87	37,95
L* 110°	32,77	32,71
Índice de flop	13,0	13,7

## REIVINDICACIONES

5 1. Composición pigmentaria que comprende unas partículas (p) a base de aluminio metálico, teniendo dichas partículas (p) una capa de oxidación de la superficie con un espesor medio de como mucho igual a 5 nm, y estando recubiertas dichas partículas (p) por una capa protectora que comprende unas cadenas hidrocarbonadas R unidas a la superficie de las partículas (p) mediante el intermediario de unión [partícula]-Al-O-Si-R.

10 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** en que las partículas (p) son unas partículas anisótropas, de dimensiones medias inferiores o iguales a 500 micrómetros.

15 3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** en que las partículas (p) son unas partículas del tipo escamas, con un diámetro transversal medio inferior o igual a 500 micrómetros, y con un espesor medio inferior o igual a 3 micrómetros.

4. Composición según la reivindicación 3, **caracterizada** en que el factor de forma de las partículas (p) (cociente del espesor medio y del diámetro transversal medio) está comprendido entre 1/5 y 1/1000.

20 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** en que la superficie específica de las partículas (p) está comprendida entre 0,5 y 100 m<sup>2</sup>/g.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** en que las cadenas hidrocarbonadas R se escogen de entre:

- 25 - las cadenas alquílicas que contienen de 1 a 30 átomos de carbono;
- las cadenas alquílicas total o parcialmente fluoradas, eventualmente hidroxiladas, que contienen de 1 a 30 átomos de carbono;
- 30 - las cadenas de alqueniilo o alquinilo que contienen de 1 a 30 átomos de carbono;
- las cadenas hidrocarbonadas cíclicas aromáticas, eventualmente halogenadas, que contienen 6 y 30 átomos de carbono;
- 35 - las cadenas hidrocarbonadas que contienen de 1 a 30 átomos de carbono, sustituidas por al menos una función amina;
- las cadenas hidrocarbonadas que contienen de 3 a 30 átomos de carbono y contienen grupos polimerizables.

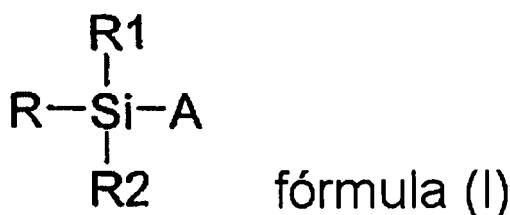
40 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** en que la cantidad media de cadenas hidrocarbonadas R unidas a la superficie de las partículas (p) es superior o igual a 10 micromoles por m<sup>2</sup>.

45 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** en que se presenta bajo la forma de un polvo que comprende las partículas (p) en estado seco, o bien una dispersión que comprende las partículas (p) en el seno de un medio acuoso, o bien una dispersión que comprende las partículas (p) en el seno de un medio solvente.

50 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** en que está exenta de la presente de todo ácido graso o sal de ácido graso.

10. Procedimiento de preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** en que comprende una etapa (E) consistente en deformar, bajo tensión mecánica, unas partículas (p<sub>0</sub>) a base de aluminio metálico, en presencia de los siguientes compuestos;

55 (i) silanos que respondan a la fórmula (I) siguiente:



65

## ES 2 282 698 T3

en la cual:

- R representa una cadena hidrocarbonada tal como la definida en la reivindicación 1 o en la reivindicación 6;

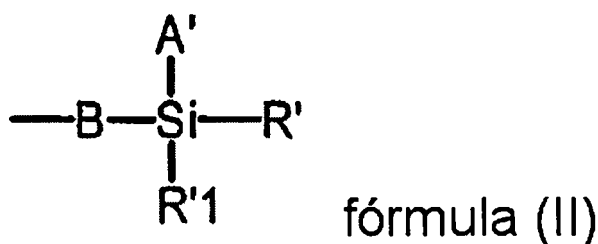
5 - A designa un grupo hidrolizable; y

- R1 y R2, idénticos o diferentes, representan cada uno:

10 - un grupo hidrolizable, idéntico o no al grupo A;

- una cadena hidrocarbonada, idéntica o no a la cadena R; o

- un grupo de la fórmula (II):



en la cual:

30 - B es una cadena hidrocarbonada eventualmente interrumpida por átomos de oxígeno;

- A' tiene uno de los significados dados más arriba para A;

- R' tiene uno de los significados dados más arriba para R;

35 - R'1 designa un grupo hidrolizable o una cadena hidrocarbonada;

(ii) agua, al menos en el estado de trazas; y eventualmente

40 (iii) un solvente orgánico.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** en que la etapa (E) se lleva a cabo realizando una deformación bajo tensión mecánica de las partículas ( $p_0$ ) en el seno de un molino, en presencia de los compuestos (i), (ii) y eventualmente (iii).

45 12. Procedimiento según la reivindicación 10 o según la reivindicación 11, **caracterizado** en que las partículas ( $p_0$ ) empleadas en la etapa (E) presentan una granulometría inicial comprende entre 0,1 y 100 micrómetros.

50 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado** en que las partículas ( $p_0$ ) que se emplean en la etapa (E) son unas partículas que se han injertado previamente con cadenas orgánicas.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado** en que, en los silanos de la fórmula (I) utilizados, los grupos hidrolizables se escogen de entre los grupos cloro, alquiloilo y ariloilo.

55 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado** en que la cantidad de silanos (I) empleados en la etapa (E) es superior o igual a 40 g por kg de aluminio.

60 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, **caracterizado** en que el solvente (iii) empleado en la etapa (E) se escoge de entre las mezclas de hidrocarburos alifáticos y/o las mezclas de hidrocarburos aromáticos.

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, **caracterizado** en que la cantidad de solvente orgánico (iii) empleado en la etapa (E) está comprendida entre 1 y 10 kg por kg de aluminio.

65 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, **caracterizado** en que la etapa (E) se realiza a una temperatura de 10 a 80°C.

## ES 2 282 698 T3

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, **caracterizado** en que el procedimiento comprende, a continuación de la etapa (E), una etapa de maduración, consistente en dejar el medio en reposo durante al menos 24 horas a una temperatura superior o igual a 20°C.

5 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, **caracterizado** en que el procedimiento comprende, a continuación de la etapa (E) y de la eventual etapa de maduración, una etapa de eliminación del solvente, mediante la cual se obtiene una composición bajo forma de polvo, que puede a continuación eventualmente dispersarse en una fase solvente, mediante la cual se obtiene una composición bajo la forma de dispersión.

10 21. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** en que comprende la etapa (E'), consisten en deformar, bajo tensión mecánica, partículas ( $p_0$ ) a base de aluminio metálico bajo atmósfera de gas inerte, en presencia de los compuestos siguientes:

15 (i') silanos que respondan a la fórmula general (I) tal como la definida en la reivindicación 10; y

(ii) agua, al menos en el estado de trazas.

20 22. Utilización de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o de una composición obtenida mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 21, para la formulación de una pintura metálica, de un tinta de impresión, o de material plástico con aspecto metálico.

23. Composición de pintura metálica que comprende una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o una composición obtenida mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 21.

25

30

35

40

45

50

55

60

65