



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 048**

51 Int. Cl.:
C09D 5/36 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06840915 .0**
96 Fecha de presentación : **26.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1910478**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Sistema de pigmentos de interferencia.**

30 Prioridad: **03.08.2005 DE 10 2005 037 095**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2011

73 Titular/es: **MERCK PATENT GmbH**
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Roesler, Michael y**
Huber, Adalbert

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 048 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

Sistema de pigmentos de interferencia

5 El objeto de la presente invención es un sistema de N pigmentos de interferencia que se caracteriza porque por cada número N dado los ángulos de tono cromático $h_{u'v'}$ ($i=1$ hasta N, donde $N \geq 3$) maximizan la gama de color del sistema. El sistema comprende una variedad de pigmentos de interferencia de coloración intensa y sus mezclas.

Los pigmentos de brillo o de efecto se utilizan en muchos campos de la técnica, en particular en el campo de los barnices para la industria y la automoción, del recubrimiento decorativo, en plásticos, en pinturas, en tintas de impresión, así como en formulaciones cosméticas.

10 Puesto que la capacidad de cubrimiento, el brillo y el color por lo general no pueden conseguirse con un solo pigmento en la formulación, a menudo los pigmentos se mezclan entre sí, como se describe por ejemplo en los documentos DE 199 41 607 A1 y WO 2004/061012 A2. El número de colores intrínsecos que se realizan mediante los pigmentos de interferencia correspondientes normalmente no son suficientes en las formulaciones, de forma que se deben fabricar mezclas a partir de los pigmentos comerciales para satisfacer los requisitos del diseñador en lo referente a obtener los máximos colores diferentes posibles. Por razones económicas, sin embargo, se está obligado a arreglárselas con los mínimos pigmentos posibles. Por consiguiente, existe una demanda de pigmentos de efecto que estén preparados de forma que se puedan mezclar muchos colores posibles a partir de ellos, donde además el número necesario de tipos de pigmentos diferentes deba ser pequeño.

20 La caracterización metrológica del color de los pigmentos de efecto para la garantía de calidad o para la evaluación de las posibilidades colorísticas en la mezcla con otros componentes típicos de una formulación de barniz se efectúa en las muestras elaboradas a partir de pigmentos de efecto según el estado de la técnica mediante un goniómetro espectrofotómetro. Entonces, mediante las condiciones de referencia documentadas en las normas (tipo de fuente de luz, tipo de observador, etc.), los espectros resultantes se convierten en las coordenadas de color X, Y, Z, o x, y, Y, o L*, a* y b*, que se utilizan para evaluar tanto el comportamiento del color dependiendo del ángulo de un pigmento de efecto como para evaluar la diferencia entre dos o más pigmentos de efecto. En el campo de la industria de los barnices y de las pinturas, además se prefiere el sistema de color CIE L*a*b*, donde la conversión de x, y, Y a L*a*b* está fijada en la norma DIN 5033. De esta conversión no lineal se deduce que la característica de la función aditiva del color de la luz, que todavía está disponible en el sistema x, y, Y, ahora ya no es aplicable para el sistema L*a*b*. Sin embargo, puesto que los pigmentos de efecto transparentes que se tratan aquí se mezclan unos con otros como "colores de la luz" (mezcla aditiva), el sistema L*a*b* no es adecuado para la presente optimización. Existe, no obstante, un sistema de coordenadas de color adecuado para esto con las coordenadas de color u', v' e Y, el cual

a) mantiene la linealidad de la mezcla de color aditiva del sistema x, y, Y, y

b) presenta una equidistancia de diferencias de color mejorada según la invención frente a x, y, Y.

35 Entonces un ángulo de tono cromático u'v' se puede definir de forma análoga al sistema x, y como

$$h_{u'v'} = \arctan \left(\frac{v' - v'_n}{u' - u'_n} \right)$$

donde u'_n y v'_n son las coordenadas de color del punto acromático.

La saturación $S_{u'v'}$ es aquí, en analogía con el espacio de color CIE L*a*b*, proporcional a la métrica cartesiana

$$S_{u'v'} = 13 \sqrt{(u' - u'_n)^2 + (v' - v'_n)^2}.$$

40 Por eso es tarea de la presente invención encontrar pigmentos de interferencia cuyas mezclas posean una gama de color lo más amplia posible en el plano u', v' del espacio de color u', v', Y en el sistema CIELUV. Mediante la selección y la elaboración de pigmentos de interferencia coloreados con colores exactamente definidos se puede conseguir que en un sistema dado de N pigmentos de interferencia se consiga la máxima gama de color. Para obtener una impresión de color suficiente, es necesario que el valor $\delta = S_{u'v'}/13$ de los pigmentos individuales sea 45 0,05 como mínimo, preferiblemente superior a 0,15.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que un sistema compuesto por N pigmentos de interferencia con un ángulo de tono cromático definido $h_{u,v}^i$ ($i=1$ hasta N , donde $N \geq 3$) lleva a la gama de color más amplia posible, que en realidad se puede ampliar a N pigmentos de interferencia.

5 Existe con ello un “juego” de pigmentos de interferencia cuya mezcla mutua en combinaciones variadas permite elaborar todos los posibles colores individuales del espacio de color definido mediante este “juego”.

10 Por consiguiente, es objeto de la invención un sistema de $N \geq 3$ pigmentos de interferencia caracterizado porque para un $C_{u,v}$ de $\geq 0,05$ el pigmento individual presenta una gama de color máxima y el ángulo de tono cromático óptimo para ello $h_{u,v}^i$ ($i=1$ hasta N) con una tolerancia de $\pm 2^\circ$ en el sistema CIELUV y la capa de barniz que contiene el pigmento presenta en la geometría de medición $45^\circ/120^\circ$ las zonas cromáticas y de ángulo de tonalidad de color que se indican en la reivindicación 1.

También son objeto de la invención pigmentos de interferencia coloreados de coloración intensa con ángulos de tono cromático e intensidad cromática definidos como componentes del sistema de N pigmentos de interferencia según la reivindicación 5.

15 La gama de una selección definida de más de dos pigmentos de efecto es el área de las coordenadas de color que se puede conseguir mediante la mezcla aditiva de estos pigmentos de interferencia en una capa de barniz para una determinada iluminación (ángulo, tipo de luz, apertura) y detección (ángulo, apertura). Puesto que aquí la gama se utiliza como superficie de polígono en el plano $u'v'$ del sistema $u'v'Y$, no se produce ningún cambio (al contrario que en la gama a^*b^*) de la gama de color cuando varía el grosor d de la capa de barniz y/o la concentración en peso de pigmento (PMK) del pigmento de efecto en la zona determinada por la práctica ($d < 50 \mu\text{m}$ y $\text{PMK} < 30 \text{ \%p}$). Las
20 coordenadas de color de todas las capas de barniz con pigmentos de efecto se miden con una de las geometrías preparadas mediante la técnica de medición de color goniométrica convencional.

25 Por eso, la geometría $45^\circ/120^\circ$ aquí empleada para medir la composición espectral de la luz reflejada es preferida porque entra tanto en la composición de la geometría de medición según ASTM E2194 y DIN 6175-2, y en este sentido preferida para metálicos, como en la composición de las geometrías de medición del color según ASTM WK 1164 de abril de 2006, y en este sentido preferida para pigmentos de interferencia. Se ha llevado a cabo en todos los aparatos de medición de color multiángulo disponibles hasta ahora para la medición de muestras de color planas.

30 Para simplificar, pero sin limitar la generalidad, en este documento muestra de color siempre se refiere a aquellas que se preparan con una concentración en peso de pigmento de 16,3 %p, un grosor de capa del barniz base de 15 μm y una aplicación neumática tanto del barniz base como del barniz transparente que se extiende encima.

35 Todos los lugares del color de los pigmentos de efecto satisfacen las siguientes condiciones: óxido metálico transparente de elevada refracción / sustrato transparente / óxido metálico de elevada refracción dispuestos en un sistema $u'v'$ de curvas en forma de espiral que se cruzan en el punto acromático. La envoltura convexa de este trazo curvo $E(u',v')$ caracteriza la cantidad de los pigmentos de efecto con el mayor potencial cromático posible para cada ángulo de tono cromático existente. Cada mezcla de pigmentos de efecto (que se disponen en $E(u',v')$) sólo puede dar lugares del color que se encuentran justo en la línea de unión entre estos dos pigmentos de efecto y, por consiguiente, $E(u',v')$ se sustituye por el área del polígono $P(u^i, v^i)$ con $N=3$ hasta i .

40 La curva $E(u',v')$ “rota en sentido antihorario” en la transición desde ángulos de observación inclinados hasta ángulos planos para geometrías de medición con la misma distancia angular al brillo. Se contrae alrededor del punto acromático en la transición de ángulos de observación cercanos al brillo a ángulos de observación alejados del brillo, cuando la dirección de iluminación se mantiene constante.

45 Ahora se ha descubierto que aunque la forma de la curva $E(u',v')$ para todas las geometrías de medición se mantiene en gran parte constante, de modo que aquellos pigmentos que p. ej. a $45^\circ/120^\circ$ [según el modo de denominación del borrador de ASTM Standard, ‘Practice for Multiangle Color Measurement of Materials Colored with Interference Pigments’, 2004] presentan ángulos de tono cromático $h_{u,v}$ óptimos, es decir que maximizan la gama u',v' , también son los que en otra geometría de medición ofrecen la máxima gama; aunque para otros ángulos de tono cromático.

50 La curva $E(u',v')$ para las presentes estructuras multicapa (óxido metálico (MeO) transparente de elevada refracción / sustrato transparente / óxido metálico transparente de elevada refracción) con variaciones de grosor de capa del sustrato $> 100 \text{ nm}$ teóricamente puede derivarse con una precisión suficiente ($\Delta E < 1$) de la curva de interferencia del sistema monocapa. Las fórmulas correspondientes se conocen con anterioridad (p. ej. a partir de Vasicek, A., Optics of Thin Films, 1960, North Holland Pub. Comp., Amsterdam).

5 En sistemas particulares con propiedades de interferencia variables de partículas de pigmentos de efecto a partículas de pigmentos de efecto, así como diferentes orientaciones de las partículas de pigmento de efecto, la mayoría de veces no se alcanza la policromía uv C_{uv} de la estructura ideal de capas infinitamente ampliadas, aunque la forma de la curva $E(u',v')$ se mantenga constante, pudiéndose controlar mediante las curvas prácticas de distribución de pigmentos. Para los recubrimientos de dióxido de titanio separados de la fase acuosa sobre mica es representativo para todos los sistemas: MeO / sustrato transparente con desviación estándar del grosor de capa > 100 nm / MeO, que calcula la curva $E(u',v')$ representada en la Fig. 1 como curva límite teórica y práctica (envolvente). Todos los lugares del color u',v' calculados de los patrones de pigmentos de interferencia con cualquier ajuste del grosor óptico del óxido metálico en recubrimientos (medidos en la geometría de medición 45°/120° sobre un fondo absorbente) se encuentran también dentro de la curva $E(u',v')$ o de una curva congruente con una policromía uv reducida.

10 La forma de la curva envolvente $E(u',v')$ (véase Fig. 1) es la base de un procedimiento de optimización para la selección de un "ángulo de colocación" favorable de los pigmentos de efecto h_{uv}^i ($i=1$ hasta N con $N \geq 3$).

15 De esta forma, después se tiene la posibilidad de posicionar un número N de pigmentos sobre la curva envolvente y con ello se consigue un sistema de pigmentos de interferencia que cumple uno de los dos criterios que se mencionan a continuación:

a) presenta la superficie $u'v'$ máxima del polígono bidimensional de los pigmentos seleccionados, o

b) presenta el volumen $u'v'Y$ máximo del poliedro tridimensional de

los pigmentos seleccionados.

20 Puesto que el último criterio no es independiente de las concentraciones empleadas del pigmento seleccionado ni de las constantes de sustancia de los pigmentos, se efectúa una optimización según a), en el que se maximiza numéricamente el área de todos los polígonos potencialmente posibles $P(u^i, v^i)$ conforme a la proporción del valor cromático u',v' de la curva envolvente $E(u',v')$ (y con ello el ángulo de tono cromático h_{uv}) en el sistema $u'v'$ y para $N=3$ hasta 8 se determinan los ángulos de tono h_{uv} óptimos necesarios para ello.

25 De este modo se obtienen las coordenadas u',v' del punto de color para los pigmentos de interferencia, que solos o mediante mezcla permiten el mayor número posible de colores con el menor número posible de pigmentos.

30 Los pigmentos según la invención poseen los siguientes rangos de tono cromático (tono puro en negro, en geometría de medición de color 45°/120° [según el modo de denominación del borrador de ASTM Standard, Practice for Multiangle Color Measurement of Materials Colored with Interference Pigments', 2004], aplicación por inyección neumática):

Tabla 1:

-127,3	> h_{uv} >	- 133,3
-112,2	> h_{uv} >	- 118,2
-96,4	> h_{uv} >	- 102,4
- 81,1	> h_{uv} >	-87,1
-67,4	> h_{uv} >	-73,4
-55,6	> h_{uv} >	-61,6
-29,5	> h_{uv} >	-35,5
-9,8	> h_{uv} >	-15,8
-3,4	> h_{uv} >	-9,4

3,2	> h _{uv} >	-2,8
52,8	> h _{uv} >	46,8
67,7	> h _{uv} >	61,7
157,1	> h _{uv} >	151,1
163,6	> h _{uv} >	157,6
169,8	> h _{uv} >	163,8
183,0	> h _{uv} >	177,0

En particular se prefieren pigmentos de interferencia coloreados con los siguientes rangos de ángulo de tono cromático e intensidad cromática para la elaboración de mezclas de pigmentos a partir de N pigmentos

(con $\delta = S_{uv}/13 = \sqrt{(u' - u'_n)^2 + (v' - v'_n)^2}$):

Tabla 2:

-127,3	> h _{uv} >	-133,3	y	C _{uv} > 0,05	para N = 6
-112,2	> h _{uv} >	-118,2	y	C _{uv} > 0,14	para N = 4, 5, 7, 8
-112,2	> h _{uv} >	-116,6	y	C _{uv} > 0,05	para N = 4, 5, 7, 8
-96,4	> h _{uv} >	-102,4	y	C _{uv} > 0,05	para N = 3, 6, 8
-81,1	> h _{uv} >	-87,1	y	C _{uv} > 0,125	para N = 5, 7, 8
-81,1	> h _{uv} >	-86,7	y	C _{uv} > 0,05	para N = 5, 7, 8
-67,4	> h _{uv} >	-73,4	y	C _{uv} > 0,12	para N = 4, 6
-67,4	> h _{uv} >	-72,7	y	C _{uv} > 0,05	para N = 4, 6
-55,6	> h _{uv} >	-61,6	y	C _{uv} > 0,05	para N = 7, 8
-29,5	> h _{uv} >	-35,5	y	C _{uv} > 0,05	para N = 5
-9,8	> h _{uv} >	-15,8	y	C _{uv} > 0,062	para N = 6
-9,8	> h _{uv} >	-12,7	y	C _{uv} > 0,05	para N = 6
-3,4	> h _{uv} >	-9,4	y	C _{uv} > 0,057	para N = 7, 8
-3,4	> h _{uv} >	-7,8	y	C _{uv} > 0,05	para N = 7, 8
3,2	> h _{uv} >	-2,8	y	C _{uv} > 0,05	para N = 3
52,8	> h _{uv} >	46,8	y	C _{uv} > 0,05	para N = 4
67,7	> h _{uv} >	61,7	y	C _{uv} > 0,05	para N = 5, 6, 7, 8
157,1	> h _{uv} >	151,1	y	C _{uv} > 0,076	para N = 7, 8
157,1	> h _{uv} >	153,9	y	C _{uv} > 0,05	para N = 7, 8
163,6	> h _{uv} >	157,6	y	C _{uv} > 0,05	para N = 3, 4, 6

169,8	> h_{uv} >	163,8	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 5
183,0	> h_{uv} >	177,0	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 7, 8

Preferentemente se seleccionan de 3 a 20 pigmentos de interferencia (N = 3 - 20) como vértices de una mezcla. En especial se prefiere N = 4 - 12, y en particular N = 5 - 8, donde los ángulos de tono cromático óptimos dependen de por sí del número de pigmentos de interferencia que se deben seleccionar.

5 Los pigmentos adecuados son en particular pigmentos de interferencia que se basan en sustratos transparentes en forma de escamas. Los sustratos preferidos son silicatos laminados. En particular, son adecuados la mica natural y/o sintética, los óxidos de aluminio en forma de escama, escamas sintéticas sin soporte de vidrio, SiO_2 , TiO_2 , $BiOCl$ u otros materiales comparables. Las escamas de vidrio, Al_2O_3 y SiO_2 también pueden estar dopadas.

10 También pueden utilizarse mezclas de diferentes sustratos o mezclas del mismo sustrato con diferentes tamaños de partícula. Los sustratos pueden mezclarse unos con otros en cualquier proporción en peso. Preferentemente se usan mezclas 10: 1 a 1: 10, en particular mezclas 1: 1. En especial se prefieren mezclas de sustratos compuestas por escamas de mica de diferente tamaño de partícula, en particular, mezclas de mica N (< 60 μm) y mica F (< 25 μm).

El tamaño del sustrato base no es en sí mismo crítico y puede ajustarse a la correspondiente finalidad de aplicación.

15 Normalmente los sustratos en forma de escama presentan un grosor entre 0,05 y 5 μm , en particular entre 0,1 y 1 μm . La extensión en las dos otras áreas se encuentra generalmente entre 1 y 250 μm , preferentemente entre 2 y 200 μm , y en particular entre 5 y 60 μm .

20 El grosor como mínimo de una capa individual sobre el sustrato base es fundamental para las características ópticas del pigmento. El pigmento debe presentar como mínimo una capa ópticamente activa, preferentemente una capa de elevada refracción. En este documento se entiende como capas de elevada refracción todas las capas que presentan un índice de refracción de $n > 1,8$, preferentemente de $n \geq 2,0$.

25 La capa óptica está compuesta preferentemente de TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , o mezclas o combinaciones de los mismos. La capa puede estar dopada o no dopada. Materiales dopantes adecuados son p. ej. metales alcalinotérreos o sus compuestos, en particular calcio y magnesio. La proporción de dopante asciende normalmente a un máximo de 5 % en peso respecto a la capa correspondiente.

En especial se prefiere que la capa óptica sea una capa incolora, en particular una capa de TiO_2 . Además, el TiO_2 puede estar en forma de variedad alotrópica rutilo o anatasa, preferentemente se trata de rutilo.

El grosor de la capa ópticamente activa es preferentemente de 30 a 350 nm, en particular de 50 a 250 nm.

Los pigmentos de interferencia especialmente preferidos se detallan a continuación:

- 30 escamas de mica + TiO_2
- escamas de mica + ZrO_2
- escamas de SiO_2 + TiO_2
- escamas de SiO_2 + ZrO_2
- escamas de Al_2O_3 + TiO_2
- 35 escamas de Al_2O_3 + ZrO_2
- escamas de vidrio + TiO_2
- escamas de vidrio + ZrO_2
- escamas de vidrio + SiO_2 + TiO_2

40 Los pigmentos de interferencia adecuados son asimismo pigmentos multicapa, siempre y cuando presenten como mínimo una y como máximo dos capas idénticas ópticamente activas. En particular se prefieren los pigmentos

5 multicapa que presentan una sucesión de capas $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ (capa ópticamente inactiva) – TiO_2 . Este tipo de pigmentos se conocen p. ej. a partir del documento EP 0 882 099 B1. Las capas ópticamente inactivas son normalmente capas de SiO_2 y/o Al_2O_3 con un grosor de capa de < 10 nm, preferiblemente < 5 nm. Además, los pigmentos pueden contener otras capas auxiliares por encima o debajo de la capa de interferencia, p. ej. para controlar la rutilización, el crecimiento del grano o para inhibir la fotoactividad.

La fabricación de pigmentos de interferencia se ha descrito con frecuencia en la bibliografía y es conocida por los especialistas.

10 Las capas de óxidos metálicos se aplican preferiblemente mediante química húmeda, donde pueden emplearse procedimientos de recubrimiento de química húmeda desarrollados para la fabricación de pigmentos nacarados. Este tipo de procedimientos se describen p. ej. en los documentos DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 o también en otras patentes conocidas por los especialistas y otras publicaciones.

15 En el recubrimiento húmedo, las partículas de sustrato se suspenden en agua y se mezclan a un pH adecuado para la hidrólisis con una o varias sales metálicas solubles que se seleccionan de forma que el óxido metálico o hidróxido metálico precipite directamente sobre las escamas, sin que se produzcan coprecipitaciones. El valor de pH se suele mantener constante mediante la dosificación simultánea de una base o un ácido. A continuación se separan los pigmentos, se lavan y secan y, dado el caso, se recuecen a una temperatura de recocido que puede optimizarse considerando el recubrimiento presente cada vez. Normalmente las temperaturas de recocido se encuentran entre 20 250 y 1000 °C, preferentemente entre 350 y 900 °C. Si se desea, después de la aplicación de las capas individuales, los pigmentos pueden separarse, secarse y, dado el caso, recocerse, para volverse a suspender para la precipitación de la siguiente capa.

25 Además, el recubrimiento también puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fluidizado mediante recubrimiento en fase gas, en el que pueden emplearse los procedimientos análogos propuestos p. ej. en los documentos EP 0 045 851 y EP 0 106 235 para la fabricación de pigmentos nacarados.

30 El color de los pigmentos puede variarse en límites amplios mediante la elección diferente de las cantidades de distribución o de las capas resultantes de ello. El ajuste fino para un tono cromático determinado puede conseguirse, a parte de la pura elección de las cantidades, mediante la aproximación al color deseado controlada metrológica o visualmente. La optimización del punto de luz y la intensidad cromática de los pigmentos de interferencia se produce mediante el grosor de las capas precipitadas así como mediante la selección de los parámetros de precipitación adecuados. Los procedimientos para ello son conocidos por los especialistas. También se pueden obtener intensidades cromáticas más elevadas de los pigmentos de interferencia mediante las estructuras multicapa descritas en el documento EP 0 882 099.

35 Para aumentar la estabilidad frente a la luz, el agua y la intemperie a menudo conviene, dependiendo del campo de aplicación, someter los pigmentos de interferencia a un post-recubrimiento o post-tratamiento. Como post-recubrimientos o post-tratamientos entran en consideración, por ejemplo, los procedimientos descritos en los documentos DE patente 22 15 191, DE-A 31 51 354, DE-A 32 35 017, DE-A 33 34 598, DE 40 30 727 A1, EP 0 649 886 A2, WO 97/29059, WO 99/57204, U.S. 5,759,255. Mediante este post-recubrimiento aumenta más la estabilidad química del pigmento o se facilita la manipulación del pigmento, en particular la introducción en 40 diferentes medios. Para mejorar la humectabilidad, la capacidad de dispersión y/o la compatibilidad con los medios de aplicación, se pueden aplicar recubrimientos funcionales de Al_2O_3 o ZrO_2 o sus mezclas o fases mixtas sobre la superficie del pigmento. Además, son posibles los post-recubrimientos orgánicos o combinados orgánicos/inorgánicos, p. ej. con silanos, como se describe por ejemplo en los documentos EP 0090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204, U.S. 5,759,255, U.S. 5,571,851, WO 01/92425 o en J.J. Ponjeé, Philips Technical Review, Vol. 44, N^o. 3, 81 y ss. y P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 N^o. 4, páginas 45 471-493.

50 El sistema de pigmentos según la invención puede fabricarse según cualquiera de los procedimientos mencionados, mientras se preste atención a que las capas ópticamente activas presentan uno de los ángulos de tono cromático de la tabla 1 o 2 después del acabado del pigmento (es decir, después de la calcinación o de la modificación de la superficie).

La mezcla o el sistema de pigmentos según la invención es compatible con una multitud de sistemas de color, preferentemente en el campo de los barnices, las pinturas y las tintas de impresión. Para la fabricación de barnices, barnices en polvo, pinturas, tintas de impresión son adecuados una multitud de aglutinantes. Los aglutinantes pueden estar preparados en una base de agua o de disolvente.

El sistema de pigmentos según la invención es adecuado, además, para la fabricación de preparaciones de pigmentos fluidas y preparados secos. Las preparaciones de pigmentos y preparados secos se destacan porque contienen el sistema de pigmentos según la invención, el aglutinante y opcionalmente uno o varios aditivos.

5 Los pigmentos de interferencia según la invención pueden utilizarse para la pigmentación de barnices, tintas de impresión, plásticos, láminas agrícolas, recubrimiento de semillas, colorantes alimentarios, masas para botones, recubrimiento de medicamentos o formulaciones cosméticas. La concentración de la mezcla de pigmentos en un sistema de aplicación que se tiene que pigmentar normalmente se encuentra entre 0,1 y 70 % en peso, preferentemente entre 0,1 y 50 % en peso y en particular entre 0,5 y 10 % en peso respecto al contenido en sólidos total del sistema. Normalmente depende del caso concreto de aplicación.

10 En el sector de los barnices, en particular en el sector de los barnices para automóviles o barnices para la reparación de automóviles, el sistema de pigmentos según la invención se emplea en una cantidad de 0,1-10 % en peso, preferentemente de 1 a 3 % en peso, incluso para las estructuras con tres capas.

15 Se entiende por sí mismo que para las diferentes finalidades de aplicación el sistema de pigmentos según la invención también puede utilizarse de forma ventajosa mezclado con colorantes orgánicos, pigmentos orgánicos u otros pigmentos, como p. ej. pigmentos transparentes o de cobertura blancos, coloreados o negros. El sistema puede mezclarse en cualquier proporción en peso con estos pigmentos y rellenos comerciales.

Por tanto, también son objeto de la invención formulaciones que contienen el sistema de pigmentos según la invención.

Los ejemplos y reivindicaciones deben considerarse otras formas de realización de esta invención.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplos

Fabricación de pigmentos de interferencia

Ejemplo 1: Pigmento de una capa

25 Una suspensión de 100 g de mica molida y tamizada de tamaño de partícula 10-60 μm en 2 l de agua se añade a 75 °C durante una hora a 60 ml de una solución acuosa de 3 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y 10 ml de ácido clorhídrico conc., en la que se mantiene el pH a 1,8 mediante la adición simultánea de sosa cáustica diluida. A continuación, se añade una solución acuosa de TiCl_4 al 20 % en peso, manteniendo un pH de 1,6 con sosa cáustica diluida.

Tras conseguir un color de interferencia verde, se continúa agitando durante aprox. media hora, se separa el pigmento, se lava con agua para eliminar las sales, se seca y se recuece 30 minutos a 850 °C.

30 Mediante la aproximación de puntos de depósito definidos sobre la cantidad de TiO_2 precipitada, se pueden fabricar otros pigmentos de interferencia coloreados según este método.

Ejemplo 2: Pigmento multicapa con capa ópticamente inactiva

35 Se suspenden 100 g de mica de tamaño de partícula 10-60 μm en 2 l de agua desionizada. La suspensión calentada a 75 °C se ajusta a pH=1,8 con ácido clorhídrico diluido. A continuación, se recubre con SnO_2 mediante la adición a 3,3 ml/min de una solución de SnCl_4 (preparada a partir de 2,2 g de SnCl_4 y 0,75 g de ácido clorhídrico conc. en 100 ml de agua desionizada). Durante el proceso el valor de pH se mantiene constante con sosa cáustica al 32 %. A continuación, se agita durante 15 min y se añade a 75 °C una solución de TiCl_4 (400 g TiCl_4/l), manteniendo el pH constante con sosa cáustica al 32 %. Tras la obtención del punto final de color verde de segundo orden se detiene el recubrimiento, se agita 15 min más y tras ajustar el pH = 8,0 con sosa cáustica diluida se agita otros 10 min.

45 A continuación se realiza el recubrimiento con SiO_2 mediante la adición a 3 ml/min de una solución de silicato sódico (preparada a partir de 7,3 g de silicato sódico con SiO_2 al 27 % y 80 ml de agua desionizada) sin compensación de pH. Tras la finalización se agita 15 min más, se vuelve a ajustar el pH a 1,8 con ácido clorhídrico diluido y mediante la adición de una solución de SnCl_4 y TiCl_4 , como se describe previamente, precipita la segunda capa de TiO_2 . Tras obtener el punto final de comparación verde de tercer orden se detiene el recubrimiento, se agita 15 min más y a continuación se aspira el pigmento, se lava, se seca y se recuece 30 min a 850 °C.

El pigmento multicapa obtenido posee un color de interferencia verde intenso.

Ejemplo 3: Fabricación de un sistema a partir de pigmentos de interferencia (con N=3) con una gama de color maximizada mediante la selección de los ángulos de tono de los pigmentos $h_{u'v'}$ óptimos.

5 Según los ejemplos de fabricación 1 y 2, se fabrica un pigmento de interferencia que corresponde al rango de ángulos de tono cromático $h_{u'v'}$ exigido en rojo, azul y verde [precipitación por química húmeda de rutilo sobre mica]. Una capa de barniz de 15 μm de grosor, aplicada neumáticamente y que contiene aprox. 16 %p de este pigmento, colocada sobre un fondo negro, da las siguientes proporciones de color u' y v' , en una medición metrológica del color en geometría 45°/120°:

	u'	v'	$h_{u'v'}$
Tipo rojo-cobre según el ejemplo1	0,267	0,4766	2,9
10 Tipo azul según el ejemplo 1	0,1791	0,3049	-100,5
Tipo verde según el ejemplo 2	0,1407	0,5043	156,3

Gama **0,0121**

Como comparación, los pigmentos de interferencia comerciales de la marca Merck KGaA (estado de la técnica)

	u'	v'	$h_{u'v'}$
15 Iridin® 9215 WR Rutile Red Pearl	0,2636	0,4663	-7,9
Iridin® 9225 Rutile Blue Pearl WR	0,1427	0,3702	-123,3
Iridin® 9235 Rutile Green Pearl WR	0,1684	0,4915	157,0

Gama **0,0061**

20 La aproximación al ángulo de tono cromático óptimo (tabla superior) ofrece un incremento significativo de la gama de color frente a los tres pigmentos de interferencia comerciales.

Ejemplo 4: Fabricación de un sistema a partir de 8 pigmentos de interferencia con una gama de color maximizada mediante la selección de los ángulos de tono cromático de los pigmentos $h_{u'v'}$ óptimos.

25 Según el procedimiento de fabricación 1 o 2 se sintetizan los siguientes pigmentos de interferencia coloreados, optimizados en punto de color e intensidad cromática, de los rangos de color azul, índigo, violeta, lila, rojo, amarillo, turquesa y verde:

Tabla 3:

	Procedimiento de fabricación	u'	v'	Tono (u'v')	δ	Grosor de capa óptica	Rango de color
Pigmento 1	2	0,1444	0,3292	-114,61	0,3595	340,0	azul
Pigmento 2	2	0,1837	0,3052	-99,06	0,3562	319,2	índigo
Pigmento 3	2	0,2284	0,3128	-83,65	0,3873	302,0	violeta
Pigmento 4	1	0,2682	0,3839	-57,26	0,4683	287,7	lila
Pigmento 5	1	0,2765	0,4766	2,52	0,5510	273,0	rojo
Pigmento 6	1	0,2355	0,5325	67,02	0,5822	224,0	amarillo
Pigmento 7	2	0,1403	0,5061	155,17	0,5252	412,0	turquesa
Pigmento 8	2	0,1201	0,4762	178,36	0,4912	425,0	verde

En relación a su ángulo de tono cromático h_{uv} , son los componentes de los ángulos de tono optimizados mencionados en las tablas 1 y 2 para el sistema de 8 pigmentos.

- 5 Los lugares del color y la curva de gama resultante de ellos de este sistema de 8 pigmentos de interferencia se representan en la figura 2.

Ejemplo 5 (ejemplo de comparación):

Los pigmentos de interferencia comerciales de coloración intensa según el estado de la técnica (fabricante: Fa. Merck KGaA) presentan, para la misma elaboración del patrón y la misma medición colorimétrica, las siguientes características:

10

Denominación del pigmento	u'	v'	Tono (u'v')	δ
Iriodin® 97219 Ultra Rutile Lilac Pearl SW	0,2445	0,3615	-73,15	0,4364
Iriodin® 97205 Ultra Rutile Platinum Gold WR	0,2270	0,5285	73,29	0,5752
Iriodin® 97225 Ultra Rutile Blue Pearl WR II	0,1433	0,3547	-119,47	0,3825
Iriodin® 97215 Ultra Rutile Red Pearl WR II	0,2619	0,4455	-28,75	0,5168
Iriodin® 97217 Ultra Rutile Copper WR II	0,2584	0,5009	29,62	0,5636
Iriodin® 97235 Ultra Rutile Green Pearl WR II	0,1426	0,5078	153,33	0,5274

Los lugares del color de estos pigmentos (representados en la Fig. 2, línea discontinua) se encuentran todos dentro de la curva de gama trazada mediante los pigmentos según la invención (en la Fig. 2, puntos negros). De esto se deduce que los pigmentos según el estado de la técnica deben reajustarse mediante la combinación de un número de pigmentos según la invención.

15

A modo de ejemplo, se miden otros dos pigmentos comerciales de coloración intensa en el rango de color lila y verde:

Denominación del pigmento	u'	v'	Tono (u'v')	δ
DongZhu, TR235 green	0,1859	0,5044	128,67	0,5376
Engelhard, Super Violet 5303 Z	0,2011	0,3320	-93,81	0,3882

Los puntos del color de estos dos pigmentos se encuentran todos dentro de la curva de gama trazada mediante los pigmentos según la invención (en la Fig. 2, cuadrados negros).

- 5 El pigmento violeta (Engelhard, Super Violet 5303 Z) no se debe reajustar mediante la combinación de un número cualquiera de pigmentos según el estado de la técnica, puesto que se encuentra fuera de la gama correspondiente (Fig. 2). Por el contrario, mediante los pigmentos de la composición de la tabla 3 se puede obtener dicho reajuste incluso mediante varias mezclas de pigmentos.

- 10 Puesto que la gama de los pigmentos de la composición de la tabla 3 incluye y sobrepasa la gama de los pigmentos según el estado de la técnica, cada lugar del color ajustable mediante estos pigmentos se puede ajustar también mediante combinaciones de los pigmentos de la tabla 3.

Además, los ejemplos muestran que mediante mezcla de los pigmentos según la invención se pueden obtener lugares del color que no se pueden representar con los pigmentos según el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

5 1. Sistema de $N \geq 3$ pigmentos de interferencia caracterizado porque los pigmentos de interferencia presentan una gama de color del sistema máxima a un C_{uv} de $\geq 0,05$ y un ángulo de tono cromático h_{uv}^i ($i=1$ hasta N) y la capa de barniz que contiene el pigmento presenta los siguientes ángulos de tono cromático y rangos de intensidad cromática en la geometría de medición 45°/120°:

$$h_{u'v'} = \arctan\left(\frac{v'-v'_n}{u'-u'_n}\right) \quad \delta = S_{u'v'}/13$$

-127,3	> h_{uv} >	-133,3	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 6
-112,2	> h_{uv} >	-118,2	y	$C_{uv} > 0,14$	para N = 4, 5, 7, 8
-112,2	> h_{uv} >	-116,6	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 4, 5, 7, 8
-96,4	> h_{uv} >	-102,4	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 3, 6, 8
- 81,1	> h_{uv} >	-87,1	y	$C_{uv} > 0,125$	para N = 5, 7, 8
- 81,1	> h_{uv} >	-87,1	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 5, 7, 8
-67,4	> h_{uv} >	-73,4	y	$C_{uv} > 0,12$	para N = 4, 6
-67,4	> h_{uv} >	-72,7	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 4, 6
-55,6	> h_{uv} >	-61,6	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 7, 8
-29,5	> h_{uv} >	-35,5	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 5
-9,8	> h_{uv} >	-15,8	y	$C_{uv} > 0,062$	para N = 6
-9,8	> h_{uv} >	-12,7	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 6
-3,4	> h_{uv} >	-9,4	y	$C_{uv} > 0,057$	para N = 7, 8
-3,4	> h_{uv} >	-7,8	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 7, 8
3,2	> h_{uv} >	-2,8	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 3
52,8	> h_{uv} >	46,8	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 4
67,7	> h_{uv} >	61,7	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 5, 6, 7, 8
157,1	> h_{uv} >	151,1	y	$C_{uv} > 0,076$	para N = 7, 8
157,1	> h_{uv} >	153,9	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 7, 8
163,6	> h_{uv} >	157,6	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 3, 4, 6
169,8	> h_{uv} >	163,8	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 5
183,0	> h_{uv} >	177,0	y	$C_{uv} > 0,05$	para N = 7,8

2. Sistema de $N \geq 3$ pigmentos de interferencia según la reivindicación 1, caracterizado porque los pigmentos de interferencia se basan en sustratos en forma de escama.

3. Sistema de $N \geq 3$ pigmentos de interferencia según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los sustratos son escamas de mica natural o sintética, escamas de SiO_2 dopadas o no, escamas de Al_2O_3 dopadas o no o escamas de vidrio dopadas o no.

4. Sistema de $N \geq 3$ pigmentos de interferencia según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 3, caracterizado porque los pigmentos de interferencia son escamas recubiertas de TiO_2 .

5. Pigmentos de interferencia coloreados que contienen una o varias capas incoloras de óxido metálico sobre un sustrato transparente, caracterizados porque la capa de barniz que contiene el pigmento presenta en la geometría de medición $45^\circ/120^\circ$ uno de los ángulos de tono cromático e intensidad cromática siguientes:

$$h_{u',v'} = \arctan \left(\frac{v' - v'_n}{u' - u'_n} \right) \quad \delta = S_{uv}/13$$

-127,3	> h_{uv} >	-133,3	e	$\delta > 0,05$
-112,2	> h_{uv} >	-118,2	e	$\delta > 0,14$
-112,2	> h_{uv} >	-116,6	e	$\delta > 0,05$
-96,4	> h_{uv} >	-102,4	e	$\delta > 0,05$
-81,1	> h_{uv} >	-87,1	e	$\delta > 0,125$
-81,1	> h_{uv} >	-87,1	e	$\delta > 0,05$
-67,4	> h_{uv} >	-73,4	e	$\delta > 0,12$
-67,4	> h_{uv} >	-72,7	e	$\delta > 0,05$
-55,6	> h_{uv} >	-61,6	e	$\delta > 0,05$
-29,5	> h_{uv} >	-35,5	e	$\delta > 0,05$
-9,8	> h_{uv} >	-15,8	e	$\delta > 0,062$
-9,8	> h_{uv} >	-12,7	e	$\delta > 0,05$
-3,4	> h_{uv} >	-9,4	e	$\delta > 0,057$
-3,4	> h_{uv} >	-7,8	e	$\delta > 0,05$
3,2	> h_{uv} >	-2,8	e	$\delta > 0,05$
52,8	> h_{uv} >	46,8	e	$\delta > 0,05$
67,7	> h_{uv} >	61,7	e	$\delta > 0,05$
157,1	> h_{uv} >	151,1	e	$\delta > 0,076$
157,1	> h_{uv} >	153,9	e	$\delta > 0,05$
163,6	> h_{uv} >	157,6	e	$\delta > 0,05$
169,8	> h_{uv} >	163,8	e	$\delta > 0,05$
183,0	> h_{uv} >	177,0	e	$\delta > 0,05$

6. Pigmentos de interferencia coloreados según la reivindicación 5, caracterizados porque la capa de óxido metálico consta de TiO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , o mezclas o combinaciones de los mismos.

7. Pigmentos de interferencia coloreados según la reivindicación 5 o 6, caracterizados porque la capa de óxido

metálico consta de TiO_2 .

8. Pigmentos de interferencia coloreados según una o varias de las reivindicaciones de la 5 a la 7, caracterizados porque el TiO_2 se encuentra en forma de variedad alotrópica rutilo o anatasa.
- 5 9. Pigmentos de interferencia coloreados según una o varias de las reivindicaciones de la 5 a la 8, caracterizados porque el sustrato transparente se selecciona del grupo formado por escamas de mica natural o sintética, escamas de SiO_2 dopadas o no, escamas de Al_2O_3 dopadas o no, escamas de vidrio dopadas o no.
10. Procedimiento para la fabricación de pigmentos de interferencia coloreados según una o varias de las reivindicaciones de la 5 a la 9, caracterizado porque el recubrimiento del sustrato se lleva a cabo por química húmeda o en fase gas.
- 10 11. Uso de los pigmentos de interferencia coloreados según una o varias de las reivindicaciones de la 5 a la 9, en pinturas, barnices, barnices de automóvil, barnices de reparación de automóvil, barnices industriales, barnices en polvo, plásticos, tintas de impresión y en formulaciones cosméticas.

Fig. 1: Curva teórica $E(u',v')$ para una longitud de camino óptico $10 \text{ nm} < nd < 1000 \text{ nm}$ para una incidencia de luz inferior a 45° respecto al patrón de superficie (línea fina) y la correspondiente curva envolvente (línea gruesa).

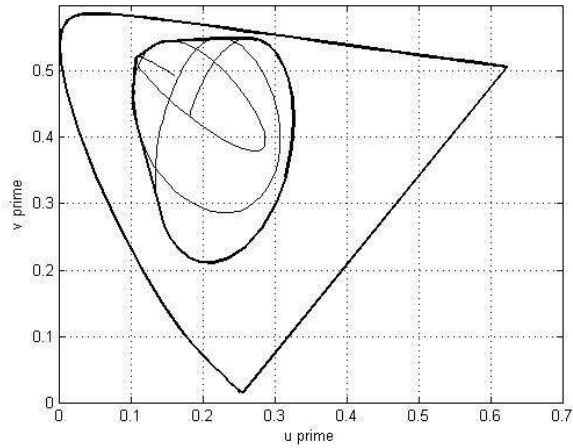


Fig. 2: Gama y coordenadas de color u',v' de los pigmentos 1- 8 del ejemplo 4, tabla 3 (curva continua), pigmentos de interferencia según el estado de la técnica, como se expone en la pág. 16 (curva de gama discontinua), los dos puntos individuales son las coordenadas de color de los pigmentos comerciales del ejemplo 5, que pueden ajustarse todos respecto a sus lugares del color mediante mezcla de los pigmentos 1- 8 según la invención. La marca - círculo vacío - representa el punto acromático.

