



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 900**

51 Int. Cl.:  
**C09C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03753018 .5**

96 Fecha de presentación : **12.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1509575**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2005**

54 Título: **Pigmentos de efecto de dióxido de titanio rutilo y producción de los mismos.**

30 Prioridad: **16.05.2002 US 146110**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.11.2011**

73 Titular/es: **BASF CATALYSTS L.L.C.**  
**100 Campus Drive**  
**Florham Park, New Jersey 07932, US**

72 Inventor/es: **Deluca, Carmine, V., Jr. y**  
**Cerce, Louis, R., Jr.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 367 900 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 de efecto de dióxido de titanio rutilo y producción de los mismos

**Antecedentes de la invención**

5 Los pigmentos nacarados o perlescentes (conocidos también, más recientemente, como "pigmentos de efecto") que son recubrimientos de dióxido de titanio en mica o vidrio u otros sustratos son muy conocidos. Los pigmentos presentan efectos perlescentes y/o iridiscentes a partir de su reflexión y transmisión de la luz. El recubrimiento de dióxido de titanio es en realidad transparente a la luz. Sin embargo, debido a que los recubrimientos son extremadamente lisos y tienen un alto índice de refracción, siguen las leyes de las películas delgadas. Parte de la luz que alcanza a cada plaqueta se refleja y parte se transmite a las plaquetas que se encuentran en la parte inferior, 10 en las que pueden tener lugar múltiples reflexiones. Estas múltiples reflexiones de las capas inferiores dan una sensación de profundidad que simula la perla verdadera. Además, si se controla el espesor de la capa de dióxido de titanio, se produce una interferencia de la luz y las plaquetas actúan como filtros ópticos que separan la luz en dos componentes. Por ende, se ve un color debido a la reflexión y un color complementario debido a la transmisión.

15 Los pigmentos perlescentes se utilizan ampliamente en una diversidad de aplicaciones, que incluyen la incorporación en plásticos, revestimientos para automóviles y en productos cosméticos. Los pigmentos perlescentes que son dióxido de titanio recubierto sobre un sustrato de mica tienen un alto índice de refracción. Los pigmentos son normalmente dispersiones en medios tales como películas de pintura o películas de esmalte para uñas que, cuando están totalmente curados, tienen un índice de refracción de aproximadamente 1,5. Por lo tanto, para que tenga lugar la reflectividad de la luz, el índice de refracción del pigmento perlescente debe ser considerablemente superior a 1,5. Este alto índice de refracción es proporcionado por la capa de dióxido de titanio, cuyo índice puede 20 variar entre aproximadamente 2,4 y 2,7. El sustrato de mica sobre el que está el recubrimiento de dióxido de titanio, tiene un índice de 1,5 y por lo tanto, no participa en ninguna reflectividad cuando se incorpora en una película. El índice de otros sustratos es similar. La forma rutilo del dióxido de titanio tiene un índice más alto que la forma anatasa y, como resultado, la modificación en la fase rutilo tendrá una mayor reflectividad que la forma anatasa. Por consiguiente, la modificación rutilo del dióxido de titanio en un pigmento perlescente resulta más deseable que la modificación anatasa.

25 Existen muchas otras razones para preferir la modificación rutilo. La modificación rutilo es más estable en la intemperie al aire libre que la modificación anatasa. La modificación rutilo de un sustrato recubierto con dióxido de titanio da como resultado un producto que tiene mejor brillo y reflectividad, mejor color y homogeneidad del color y también contiene menos partículas pequeñas. En la etapa del proceso durante la formación del dióxido de titanio en el sustrato, pueden formarse partículas que no se fija al sustrato. Estas pequeñas partículas, que se asemejan al TiO<sub>2</sub> pigmentario causan dispersión de la luz. Si hay demasiadas partículas pequeñas presentes, el aspecto perlescente puede disminuir o incluso perderse. El proceso para recubrir el sustrato en la forma cristalina de rutilo da como resultado muy pocas partículas pequeñas en comparación con la forma anatasa.

30 La formación de TiO<sub>2</sub> pigmentario en la forma cristalina rutilo es conocida. En la mayoría de los casos informados, la principal preocupación es la formación de la estructura rutilo ya que los recubrimientos no se realizan sobre un sustrato como la mica. No resultan pertinentes otras consideraciones que son de importancia fundamental en la formación de los pigmentos perlescentes de alta calidad, que incluyen el mantenimiento de superficies extremadamente suaves, la uniformidad del espesor y la homogeneidad del color.

35 A diferencia de la formación del TiO<sub>2</sub> pigmentario, la mica, como es bien sabido, favorece la formación de la estructura cristalina anatasa. Por lo tanto, si la mica se recubre con una capa de dióxido de titanio hidratado y a continuación se somete a los procedimientos normales de procesamiento, que incluyen lavado, secado y calcinado a temperaturas por lo general de 750 °C a 900 °C, el dióxido de titanio que se forma estará en la forma anatasa. La presencia de la mica hace que el TiO<sub>2</sub> se oriente a la forma cristalina anatasa. Tales pigmentos han sido descritos, por ejemplo, en Quinn y col. Patente de EEUU N° 3.437.515 expedida el 8 de abril de 1969 y Rieger y col. Patente de EEUU N° 3.418.146 expedida el 24 de diciembre de 1968 y Linton, Patente de EEUU N° 3.087.828.

40 Si lo que se desea es una forma cristalina rutilo, hasta el momento ha sido necesario el uso de aditivos. Muy a menudo, se hace precipitar en primer lugar una capa de óxido de estaño hidratado en la superficie de la mica, seguido por una capa de dióxido de titanio hidratado. Cuando esta combinación de capas se procesa y se calcina, el dióxido de titanio se orienta a la forma cristalina rutilo. Esto se describe en detalle en la Patente de EEUU N° 4.038.099 y también en la Patente de EEUU N° 4.086.100. También se describen otros procedimientos para la formación de TiO<sub>2</sub> rutilo sobre sustratos de mica usando óxido de estaño.

45 Aunque muchos aditivos pueden ayudar en la formación de TiO<sub>2</sub> rutilo per se, la formación de TiO<sub>2</sub> rutilo sobre mica necesita un aditivo muy especial. El recubrimiento de TiO<sub>2</sub> sobre la mica debe ser liso y uniforme. Si se forma una superficie irregular, tiene lugar la dispersión de la luz y el pigmento ya no funciona como un pigmento perlescente. El recubrimiento de TiO<sub>2</sub> también debe adherirse firmemente a la mica o de lo contrario la capa de recubrimiento de TiO<sub>2</sub> se separará de la mica durante el proceso, dando como resultado una rotura considerable y la pérdida de brillo. También es necesario que se mantenga el brillo, el color y la homogeneidad del color. Debe eliminarse la formación

de partículas pequeñas. De lo contrario, dichas pequeñas partículas dispersarán la luz y disminuirán el brillo perlescente, como se mencionó anteriormente. Por lo tanto, el aditivo que se utilice debe realizar muchas funciones además de ser un director estructural hacia la forma cristalina rutilo. Ha sido difícil encontrar un aditivo (diferente del estaño), que pueda orientar el  $TiO_2$  a la modificación rutilo, manteniendo al mismo tiempo la calidad y todas las demás características deseables.

La Patente de EEUU N° 5.433.779 enseña que si se introduce una concentración baja de Fe y uno o más iones de Zn, Ca y Mg en el recubrimiento antes de iniciar la precipitación del dióxido de titanio hidratado sobre la mica, la formación del precipitado tiene lugar como si se hubiera añadido una capa de óxido de estaño hidratado. Se consigue la formación completa de la forma cristalina rutilo.

La Patente de EEUU N° 6.056.815 enseña un proceso para producir mica con recubrimiento de dióxido de titanio rutilo recubriendo en primer lugar el sustrato de plaquetas de mica con una capa inicial de titanio haciendo precipitar una disolución de sal de Ti(III) en presencia de una suspensión de plaquetas agitada de manera constante. La formación del precipitado se realiza de preferencia ajustando del pH a aproximadamente 2-3, de preferencia de 2,4 a 2,8. Un pH significativamente inferior a 2 da como resultado un recubrimiento con una estructura anatasa o, en el mejor de los casos, una mezcla de anatasa y rutilo, mientras que un pH significativamente superior a 3 probablemente cause aglomeración. A partir de entonces, se hace precipitar el dióxido de titanio hidratado en la capa de Ti(III) desde un baño de tetracloruro de titanio. Este proceso requiere el uso de un compuesto de Ti(III) que es muy costoso, delicado y difícil de manejar. La hidrólisis de  $TiCl_3$ , por ejemplo, tiene que ser controlada estrictamente en una atmósfera inerte para evitar la oxidación, y el control del pH durante la hidrólisis de  $TiCl_3$  es crítico, además, debido a estas consideraciones, el comienzo de la adición de  $TiCl_4$  debe realizarse también bajo una atmósfera inerte.

Por consiguiente, aunque existen otros aditivos diferentes del estaño que pueden utilizarse para formar la modificación rutilo del dióxido de titanio sobre un sustrato tal como la mica, manteniendo al mismo tiempo todas las otras características deseables, el uso del óxido de estaño es el procedimiento usado con mayor frecuencia para producir micas recubiertas con dióxido de titanio rutilo a nivel comercial.

Sin embargo, existen dos inconvenientes principales con respecto al uso del estaño para fabricar sustratos tales como la mica recubiertos con  $TiO_2$  rutilo. El primero es que el óxido de estaño no está permitido en composiciones poliméricas que van a estar en contacto con alimentos. Por lo tanto, no se puede utilizar ningún pigmento de interferencia o perlescente de alta calidad que contenga óxido de estaño para dar color a la película del polímero. El segundo es que, en algunos países, no está permitida la presencia de óxido de estaño en los productos cosméticos. Los fabricantes de cosméticos se enfrentan por consiguiente al hecho de decidir entre formular los productos cosméticos destinados a tales países con productos únicamente con forma anatasa y tener una segunda línea de los mismos productos para el resto del mundo, formulada con productos de rutilo o tener una línea de productos únicamente con forma anatasa para todo el mundo. El resultado es que las formulaciones de polímeros que están en contacto con alimentos y líneas de cosméticos que se utilizan en todo el mundo hacen uso de productos con la forma anatasa a pesar de que los productos recubiertos con  $TiO_2$  rutilo tienen mejor color, homogeneidad de color y brillo.

Es por tanto el objeto de la presente invención proporcionar un pigmento perlescente de un sustrato recubierto de dióxido de titanio, en el que el dióxido de titanio esté en la forma cristalina rutilo y en el que no se haya utilizado estaño para promover la rutilación. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un sustrato recubierto con  $TiO_2$  rutilo que tenga las mismas ventajas y características del producto que contiene estaño, que incluyen el brillo, el color, la homogeneidad del color y la formación de pocas partículas pequeñas durante la fabricación. Estos y otros objetos de la invención resultarán evidentes para un experto en esta técnica a partir de la siguiente descripción detallada.

#### **Resumen de la invención**

La presente invención se refiere a pigmentos perlescentes, micáceos, recubiertos de  $TiO_2$ , de alta calidad según se define en la reivindicación 1. Si el dióxido de titanio hidratado se deposita a partir de una disolución de tetracloruro de titanio en una suspensión micácea a un pH relativamente alto al inicio y a partir de entonces a un pH relativamente bajo, la formación de precipitado de dióxido de titanio hidratado en la mica tiene lugar como si se hubiera añadido una capa de óxido de estaño hidratado. De este modo se logra completamente la forma rutilo. Se forma tanto el color perlado como también los colores de interferencia que tienen la misma calidad y características a las de sus homólogos que contienen el óxido de estaño.

#### **Descripción de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se forman pigmentos perlescentes, de sustrato recubierto con  $TiO_2$ , de alta calidad, en los que el  $TiO_2$  está en la forma rutilo como resultado del uso de  $TiCl_4$  y no es necesario utilizar ningún recubrimiento ni aditivo(s) que promueva(n) la forma cristalina rutilo.

Un pigmento perlescente que comprende partículas que tienen una capa adherente de dióxido de titanio rutilo y que no contiene estaño ni otros elementos como un promotor de rutilo se obtiene haciendo precipitar el dióxido de titanio

hidratado en un sustrato tal como la mica a partir de un baño de  $\text{TiCl}_4$ . El procedimiento es, en general, el mismo que el utilizado para formar un sustrato recubierto con  $\text{TiO}_2$  excepto por el control del pH.

En el proceso de recubrimiento, el sustrato tal como la mica se dispersa en agua, que es de preferencia destilada. Aunque la mica moscovita es la mica de preferencia debido a su color blanco, se pueden utilizar otras micas, que incluyen micas flogopita, lipidolita o sintéticas. También se pueden utilizar otros sustratos como el vidrio, caolín, aluminio, oxiclورو de bismuto, sílice y similares.

El tamaño de partícula promedio del sustrato tal como la mica que se utiliza puede variar desde un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 3 micrómetros hasta un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. Las concentraciones del sustrato en el agua pueden variar desde aproximadamente 5% hasta 25%. En general, la concentración de preferencia varía entre aproximadamente 10% y 20%.

Una vez que se dispersó el sustrato en el agua, se colocó en un recipiente adecuado y se ajustó el pH de la suspensión utilizando una base tal como NaOH hasta al menos 8, de más preferencia, aproximadamente 10 o más, y de mayor preferencia de 10 a 11. A continuación se introdujo el  $\text{TiCl}_4$ .

El  $\text{TiCl}_4$  se utilizó en la forma de una disolución en cualquier disolvente conveniente a pesar de que resulta de preferencia una disolución acuosa. El pH de esta disolución es ácido y es necesario añadirla a la suspensión altamente básica, de modo que el pH se mantenga en un valor de al menos 8, de más preferencia 10 o más, y de mayor preferencia de 10 a 11. Esto se puede realizar mediante la incorporación de la disolución ácida en la suspensión básica a una velocidad adecuada. Si se desea, se puede añadir más base a los materiales combinados. Resulta de preferencia, aunque no es necesario, poner en contacto los materiales a temperatura elevada, de aproximadamente entre 60 y 90 °C y, de preferencia, aproximadamente entre 70 y 80 °C.

Después de un período de tiempo, se hace descender el pH hasta 2 o menos, y de preferencia hasta 1,4 a 1,6, por ejemplo mediante la adición de un reactivo ácido adecuado tal como una disolución de HCl:agua 1:1. El período de tiempo puede variar de 0,25 a 2 horas, y de preferencia de 0,5 a 1 hora.

Es importante el pH al que se hace precipitar el dióxido de titanio hidratado. Por encima de un pH de aproximadamente 2, no se producirá la rutilación completa. Por debajo de ese valor, depende del sistema en particular, aunque la rutilación completa se forma a un pH de aproximadamente 1,6 y debe evitarse un pH inferior a 1. En general, el pH debe ser de al menos aproximadamente 1,4.

Aparte de las modificaciones señaladas anteriormente, el procedimiento para formar el pigmento del sustrato recubierto con dióxido de titanio rutilo es convencional.

Los productos de la presente invención pueden encontrar utilidad, sin limitación, en los sectores de cosméticos, automoción e industriales. Por ejemplo, en el sector de los cosméticos, estos pigmentos se pueden utilizar en el área de los labios/ojos y para todas las aplicaciones externas y de aclarado. Por consiguiente, se pueden utilizar en brillo de labios, color labial (crema), barra labial, rímel en pasta/crema, esmalte de uñas, quitaesmalte de uñas, loción perfumada, loción para antes del afeitado eléctrico, champús de todo tipo (en gel o líquido), crema de afeitar (concentrado para aerosol, sin brocha, espuma), barra de brillo para la piel, maquillaje para piel (líquido, pomada) loción de protección solar, maquillaje para piernas, loción repelente de insectos, laca para el cabello, productos para cepillado del cabello, polvo facial (suelto/prensado), sombra de ojos (en barra, en polvo, pomada, líquida, en crema, prensada), delineador de ojos, polvo volátil, barra de colonia, colonia (emoliente), colonia, baño de burbujas, loción para el cuerpo (hidratante, limpiadora, astringente, analgésica), loción para después del afeitado y leche para después del baño. Los pigmentos de la presente invención tienen un uso ilimitado en todo tipo de aplicaciones en el sector automotriz (exterior) y de recubrimiento industrial (interior o exterior). Estos pigmentos se pueden utilizar en el color de la masa o como agentes de estilo para pintar con pulverizador todo tipo de vehículos automotores o de otro tipo. De manera similar, se pueden utilizar con arcilla/fórmica/madera/vidrio/metal/esmalte/cerámica y otras superficies porosas o no porosas. Se pueden incorporar en artículos de plástico preparados para la industria del juguete o del hogar. Estos pigmentos se pueden utilizar para mejorar el aspecto del caucho, pavimentos de vinilo o de mármol, revestimientos de vinilo y todos los demás productos de vinilo. Además, estos colores se pueden utilizar en productos para modelismo de todo tipo, que incluye buques, aviones, trenes y automóviles. Esta lista está destinada a ilustrar y no a limitar las posibles aplicaciones.

A continuación se presentan diversos ejemplos no limitantes para ilustrar mejor la presente invención. En estos, así como a lo largo de todo el resto de la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas están en grados centígrados a menos que se indique en contra.

#### Ejemplos 1-9

Se adoptó un procedimiento de recubrimiento en el que se dispersaron 200 gramos de mica moscovita, que tenía un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 18 micrómetros (por dispersión de luz láser), en 1 litro de agua y se calentó, con agitación a 250-300 rpm, a 74 °C. El pH de la suspensión se ajustó a 10 utilizando una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 35% de. A continuación, se añadieron 10 ml de una disolución acuosa de  $\text{TiCl}_4$  al 50% a 2 ml/min, manteniendo constante el pH en 10. Cuarenta minutos después de completar la adición, se redujo

5 el pH hasta 1,6 por medio de HCl acuoso y se añadió más disolución acuosa de  $TiCl_4$  al 50% a 1 ml/min, manteniendo constante el pH en 1,6. Se continuó con la introducción del titanio hasta alcanzar un color perla blanca o colores de interferencia, que incluyen dorado, rojo, azul y verde. Cuando se alcanzó el punto final deseado, la suspensión se filtró en un embudo de Buchner y se lavó con más agua. A continuación, se secaron las plaquetas recubiertas y se calcinaron a 850-900 °C. Se analizaron las muestras determinando el porcentaje de rutilo y anatasa presente en cada muestra mediante difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1		
Color	Anatasa %	Rutilo %
Perla	0	100
Dorado	0	100
Rojo	0	100
Azul	0	100
Verde	0	100

A efectos de comparación, se preparó una serie de pigmentos diferentes en diversos espesores según el mismo procedimiento, pero sin añadir el  $TiCl_4$  a pH 10. Los resultados de la difracción de rayos X se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2		
Color	Anatasa %	Rutilo %
Perla	95	5
Dorado	86	14
Azul	63	37
Verde	60	40

10 La calidad del brillo de los pigmentos producidos de la manera anterior se determina mediante las mediciones de reflectancia realizadas en las pruebas con películas depositadas con dispositivos especiales "drawdowns" convencionales en una paleta de poder cubriente (Formulario 2-6. Paleta de opacidad de The Leneta Company), cuya mitad es negra y la otra mitad es blanca. Un recubrimiento en la parte de color negro de esta paleta muestra el color de reflexión, cuando se examina mediante reflexión especular, mientras que el recubrimiento en la parte blanca muestra el color de transmisión cuando se observa en un ángulo que no es igual al ángulo de incidencia.

15 Las pruebas de contracción-estirado convencionales se preparan suspendiendo pigmento al 3% en una laca de nitrocelulosa que contiene

Nitrocelulosa tipo RS 15-20 seg.	2,9%
Nitrocelulosa RS tipo 30-40 seg.	6,6
Isopropanol	5,1
Amilacetato	44,8
Acetato de n-butilo	37,6
Mono-butoxidietilen glicol	3,0
	100,0%

20 Las dos calidades de nitrocelulosa proporcionan la combinación deseada de contenido de sólidos y una viscosidad de aproximadamente 2000 centipoises a 25 °C. El mono-butoxi-dietilenglicol se utiliza para prevenir el "enrojecimiento" o enturbiado de la película de laca por condensación del vapor de agua de la atmósfera.

25 Las pruebas de contracción-estirado convencionales se realizan con un aplicador de películas Bird que produce una película húmeda de aproximadamente 0,008 cm (aproximadamente 0,003 pulgadas) de espesor en la paleta de poder cubriente que se mantiene firmemente contra una placa de vacío Bird. La curva espectrofotométrica de la muestra se determina por medio de un espectrofotómetro Leres Trilac utilizando un ángulo de incidencia de visualización de 15° respecto a la normal. La reflectancia se mide en comparación con una torta prensada de sulfato de bario. La reflectancia en el máximo ( $R_{m\acute{a}x}$ ) y la reflectancia promedio son las mediciones del brillo perlescente o nacarado. La longitud de onda en el máximo es una indicación del color, aunque se necesita toda la curva para describir el color en su totalidad.

30 En todos los casos, el procedimiento de la invención produce productos con una calidad igual o superior a los productos que contenían Sun. Todos los productos eran 100% rutilo sin presencia de la forma anatasa.

**Ejemplos 10-11**

El Ejemplo 1 se repitió dos veces cambiando el pH de la suspensión de mica a 5 o 7. En ambos casos, se encontró que el dióxido de titanio era una mezcla de las formas anatasa y rutilo. La cantidad de anatasa fue mayor cuando la suspensión tenía un pH de 5.

5 **Ejemplo 12**

Se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que se sustituyó la mica por la misma cantidad de plaquetas de vidrio. Se realizó un pigmento de efecto vidrio recubierto de TiO<sub>2</sub> rutilo.

10 Se pueden realizar diversos cambios y modificaciones en los productos y en el proceso de la presente invención sin apartarse del alcance de la misma, que está definido por medio de las reivindicaciones. Las diversas formas de realización que se han descrito en el presente documento se presentaron con el propósito de ilustrar la invención y no tienen la intención de limitarla.

**REIVINDICACIONES**

1. Un pigmento perlescente que comprende una pluralidad de partículas que tienen una capa adherente de  $\text{TiO}_2$  rutilo, estando el pigmento libre de metal u otro aditivo que dirija la formación de estructura cristalina rutilo depositado en las partículas.
- 5 2. El pigmento perlescente de la reivindicación 1, en el que las partículas comprenden mica.
3. El pigmento perlescente de la reivindicación 2, en el que la capa de  $\text{TiO}_2$  tiene el espesor de una perla.
4. El pigmento perlescente de la reivindicación 2, en el que la capa de  $\text{TiO}_2$  tiene el espesor de interferencia.
- 10 5. Un procedimiento para formar un pigmento perlescente de sustrato particulado recubierto de dióxido de titanio rutilo, en el que el dióxido de titanio hidratado se deposita en las partículas de sustrato seguido por el calcinado, que comprende llevar a cabo el depósito de titanio por medio de la combinación de partículas de sustrato con  $\text{TiCl}_4$  manteniendo un pH de al menos 8 durante 0,25 a 2 horas, y a continuación bajar el pH a 2 o menos para que tenga lugar el depósito del  $\text{TiO}_2$  hidratado sobre las mismas.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que las partículas de sustrato son partículas micáceas y el pH antes de la disminución es de al menos 10.
- 15 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el pH se baja hasta 1 o 2.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el pH se baja hasta 1,4 o 1,6.
9. El pigmento perlescente de la reivindicación 1, en el que las partículas comprenden vidrio.

20

25