

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 707**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01968897 .7**
- 96 Fecha de presentación: **18.09.2001**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1326926**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**

54 Título: **MATERIALES CON EFECTO DE COLOR Y PRODUCCIÓN DE LOS MISMOS.**

30 Prioridad:
26.09.2000 US 669608

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.03.2012

73 Titular/es:
**BASF Catalysts LLC
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932 , US**

72 Inventor/es:
ZIMMERMANN, Curtis, J.;
DOXEY, Vivian, K. y
FULLER, Daniel, S.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 375 707 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

Materiales con efecto de color y producción de los mismos

Antecedentes de la invención

5 Los pigmentos ópticamente variables se han descrito en la bibliografía de patentes desde los años 60. Hanke, en el documento U.S. 3.438.796, describe el pigmento como "películas o capas finas de aluminio metálico, adherentes, translúcidas, transmisoras de la luz, cada una separada por una película translúcida y fina de sílice, que están depositadas sucesivamente en condiciones controladas, a un espesor selectivo y controlado, sobre la película o sustrato de aluminio central". Se reconoce que estos materiales proporcionan un desplazamiento de color único y efectos de color óptico decorativos.

10 Los recientes enfoques respecto a pigmentos ópticamente variables han adoptado generalmente una de estas dos técnicas. En la primera, se proporciona una pila de capas sobre un sustrato temporal que, a menudo, es una banda flexible. Las capas generalmente están constituidas por aluminio, cromo, fluoruro de magnesio y dióxido de silicio. La pila de película está separada del sustrato y subdividida en escamas dimensionadas apropiadamente. Los pigmentos se producen por técnicas físicas, tales como deposición física en fase vapor sobre el sustrato, separación del sustrato y posterior trituración por otras técnicas de deposición (plasma, bombardeo, etc.), posterior desexfoliado del producto de descomposición etc. En los pigmentos obtenidos de esta manera, la capa central y todas las demás capas en la pila no están completamente rodeadas por las otras capas. La estructura laminada es visible en las caras formadas por el procedimiento de trituración.

20 En el otro enfoque, un sustrato metálico opaco, con forma de plaquitas, está revestido o encapsulado con capas sucesivas de óxidos metálicos selectivamente absorbedoras y capas de carbono que no son selectivamente absorbedoras, sulfuro metálico, metal y/u óxido metálico. Para obtener materiales satisfactorios usando este enfoque, las capas se aplican por múltiples técnicas, tales como deposición química en fase vapor y/o procedimientos sol-gel. El inconveniente principal de esto es que las escamas metálicas tradicionales normalmente tienen problemas de integridad estructural, problemas de desgasificación de hidrógeno y otras cuestiones pirofóricas.

25 El documento EP0950693 desvela un pigmento de interferencia que comprende un sustrato no metálico, con forma de plaquita, que tiene una primera y tercera capas que comprenden un óxido metálico de un alto índice de refracción, o un metal, y una segunda capa que comprende un óxido metálico de bajo índice de refracción.

30 El documento WO 9739066 desvela un pigmento de brillo que comprende una plaquita de dióxido de silicio, revestida por DQV con una capa que no es selectivamente absorbidora, al menos parcialmente transparente a la luz visible, y una capa externa opcional, que consiste básicamente en un óxido metálico incoloro o selectivamente absorbedor, y/o que comprende fosfato, cromato y/o vanadato.

35 Los enfoques de la técnica anterior sufren desventajas adicionales. Por ejemplo, para ciertos metales o escamas metálicas, tales como cromo, aluminio, cobre, latón y bronce, pueden haberse percibido impactos sanitarios y medioambientales asociados con su uso. La minimización de su uso en materiales con efecto óptico debería ser ventajosa, debido a su impacto percibido.

Sumario de la invención

40 La presente invención proporciona un material con efecto de color (MEC) que comprende un sustrato con forma de plaquitas, encapsulado con: (a) una primera capa altamente reflectante a la luz dirigida sobre la misma, y que se selecciona entre el grupo que consiste en silicio, aluminio, nitruro de titanio y mezclas de los mismos; y (b) una segunda capa que encapsula la primera capa, y que proporciona una longitud de trayectoria variable para la luz, dependiente del ángulo de incidencia de la luz que choca sobre la misma de acuerdo con la Ley de Snell; y (c) una tercera capa que encapsula la segunda capa, y que es selectivamente transparente a la luz dirigida sobre la misma, seleccionándose dicha capa entre el grupo que consiste en silicio, aluminio, nitruro de titanio y mezclas de los mismos. El MEC proporciona atributos de pigmento ópticamente variables, así como efectos no decorativos adicionales, tales como conductividad, protección EMI/RFI y/o propiedades táctiles deseables.

Descripción de la invención

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar nuevos MEC que pueden prepararse también de una manera fiable y reproducible. Este objeto se consigue mediante un MEC que comprende un sustrato con forma de plaquitas, encapsulado con: (a) una primera capa altamente reflectante a la luz dirigida sobre la misma; y (b) una segunda capa que encapsula la primera capa, consistiendo la segunda capa en un material de bajo índice de refracción, típicamente un índice de refracción de 1,3 a 2,5 y, más específicamente, entre 1,4 y 2,0, que proporciona una longitud de trayectoria variable para la luz, dependiente del ángulo de incidencia de la luz que choca sobre la misma; y (c) una tercera capa que encapsula la segunda capa, y que es selectivamente transparente a la luz dirigida sobre la misma. El grado de reflectividad para la primera capa de encapsulación debería ser del 10% al 5% de reflectividad, mientras que la transparencia selectiva de la tercera capa de encapsulación debería ser del 5% al 95%

de transmisión. Más específicamente, se preferiría tener un 50-100% de reflectividad y un 50-95% de transparencia para la primera y tercera capas de encapsulación, respectivamente. El grado de reflectividad y transparencia para las diferentes capas puede determinarse midiendo por una diversidad de procedimientos, tales como el procedimiento ASTM E1347-97, E1348-90 (1996) o F1252-89 (1996). El sustrato puede ser mica, óxido de aluminio, oxiclورو de bismuto, nitruro de boro, escamas de vidrio, mica revestida de óxido de hierro (MRH), escamas de vidrio revestidas de óxido de hierro, mica revestida de dióxido de silicio y dióxido de titanio, escamas de vidrio revestidas de dióxido de titanio (MRT), variaciones del sustrato anterior o cualquier plaquita lisa susceptible de encapsulación. La primera y tercera capas pueden ser materiales iguales o diferentes, es decir, aluminio, silicio, nitruro de titanio o mezclas de los mismos.

Preferentemente, todas las capas están depositadas sobre cualquier sustrato en forma de partículas por deposición química en fase vapor (DQV) a partir de un precursor apropiado (The Chemistry of Metal CVD, editado por Toivo T. Kodas y Mark J. Hampden-Smith; VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1994, ISBN 3-527-29071-0). En este caso, hay una ventaja particular sobre la técnica anterior en que los productos de la presente invención pueden producirse en un reactor sin tener que retirar los durante las fases de la preparación para procesamiento adicional. El reactor de DQV puede manipular el revestimiento de todas las capas, calcinación y tratamientos exteriores sin que el sustrato en polvo se retire del reactor hasta terminar. No es necesario un procesamiento o trituración adicional del material para obtener el tamaño de partícula final deseado y/o el efecto sobre el producto.

Los productos de la presente invención son útiles en automoción, cosmética, industrial o cualquier otra aplicación donde las escamas metálicas, pigmentos opalescentes o pigmentos ópticamente variables se usan tradicionalmente.

El tamaño del sustrato con forma de plaquitas no es crítico *per se* y puede adaptarse al uso particular. En general, las partículas tienen diámetros medios mayores, de aproximadamente 2-250 μm , en particular *5-100 μm . Su área superficial libre específica (BET) en general es de 0,1 a 25 m^2/g .

Los MEC de la invención son notables para encapsulación múltiple del sustrato con forma de plaquita.

La primera capa de encapsulación que se forma a partir del grupo que consiste en silicio, aluminio y nitruro de titanio, o sus mezclas, es altamente reflectante a la luz dirigida sobre la misma.

El espesor de la primera capa de encapsulación no es crítico, siempre y cuando sea suficiente para hacer a la capa altamente reflectante. Si fuera deseable, el espesor de la primera capa puede variarse, para permitir la transmisión selectiva de luz. Cuando se selecciona silicio como el componente de la primera capa, el espesor debe ser al menos aproximadamente 20-100 nm, preferentemente aproximadamente de 30 a 75 nm. Sin embargo, cuando se usa aluminio, el espesor debe ser de al menos aproximadamente 10-90 nm, preferentemente aproximadamente de 20 a 65 nm. El espesor de nitruro de titanio como la primera capa debe ser al menos aproximadamente 15-95 nm, preferentemente de aproximadamente 15 a 60 nm. Puede utilizarse también un espesor fuera de los intervalos mencionados anteriormente, dependiendo del efecto deseado. La cantidad de revestimiento estará relacionada directamente con el área superficial del sustrato particular utilizado.

La segunda capa de encapsulación debe proporcionar una longitud de trayectoria variable para la luz, dependiente del ángulo de incidencia de la luz que choca sobre la misma y, por lo tanto, puede utilizarse cualquier material de bajo índice de refracción que sea visiblemente transparente. Preferentemente, la segunda capa se selecciona entre el grupo que consiste en dióxido de silicio (SiO_2), subóxidos de dióxido de silicio ($\text{SiO}_{0,25}$ a $\text{SiO}_{1,95}$) o fluoruro de magnesio.

El espesor de la segunda capa de encapsulación varía dependiendo del grado del desplazamiento de color deseado. Además, la segunda capa de encapsulación tendrá un espesor variable, dependiendo de una diversidad de factores, especialmente el índice de refracción. Los materiales que tienen un índice de refracción de aproximadamente 1,5 tienden a requerir un espesor de película de unos pocos cientos de nanómetros para la generación de un desplazamiento de color extensivo único. Por ejemplo, una segunda capa tiene un espesor preferible de aproximadamente 75 a 500 nm para dióxido de silicio y para fluoruro de magnesio. Un espesor por debajo de este intervalo dará como resultado un desplazamiento de color limitado, que puede ser deseable para aplicaciones específicas.

La segunda capa está encapsulada mediante una tercera capa selectivamente transparente, que permite la reflexión parcial de la luz dirigida sobre la misma. Preferentemente, la tercera capa se selecciona entre un grupo que consiste en silicio, óxido de hierro, óxido de cromo, dióxido de titanio, nitruro de titanio, un óxido metálico mixto, aluminio y mezclas de los mismos.

Por supuesto, la tercera capa puede contribuir también a la interferencia del pigmento. Su espesor puede variar, aunque siempre debe permitir la transparencia parcial. Por ejemplo, una tercera capa tiene un espesor preferible de aproximadamente 5 a 20 nm para silicio; aproximadamente 2 a 15 para aluminio; aproximadamente 1-15 nm para nitruro de titanio; aproximadamente 10 a 60 para óxido de hierro; aproximadamente 10 a 60 para óxido de cromo; aproximadamente 10-100 nm para dióxido de titanio y aproximadamente 5 a 100 nm para un óxido metálico mixto, o mezclas de los mismos.

Todas las capas del MEC de la invención son bastante notables para una estructura de tipo película homogénea y uniforme, que es el resultado de la manera de preparación de acuerdo con la invención.

En el nuevo procedimiento para preparar los sustratos de tipo plaquita encapsulados, cada una de las etapas de revestimiento individual se efectúa por reacción o descomposición térmica de los compuestos de partida adecuados, en presencia de partículas de sustrato a revestir. Por ejemplo, el silicio puede depositarse a partir de silano (SiH_4), silanos sustituidos con alquilo y arilo (R-SiH_3) y silanos sustituidos con halógeno, tales como triclorosilano, diclorosilano y clorosilano. Algunos precursores adicionales para formar silicio incluyen 1,2-disililetano, disililmetano, t-butilsilano, bis (t-butil)silano y fenilsilano. Pueden usarse también análogos de estos compuestos mencionados. Existen numerosos precursores de aluminio, tales como los hidruros de dialquil aluminio, trialquil aluminios y alanos estabilizados por base de Lewis (L-AlH_3). Algunos ejemplos específicos incluyen hidruro de dimetil aluminio, triisobutil aluminio, trimetilamina:alano, etildimetilamina:alano y N-metilpirrolidina:alano; dióxido de silicio a partir de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en tetraalcóxidos de silicio, tales como tetraetoxisilano, di-t-butoxidiacetoxisilano y tetracloruro de silicio; nitruro de titanio a partir de tetracloruro de titanio y las dialquilamidas de titanio, tales como tetraquis(dimetilamido)titanio (TDMAT) y tetraquis(dietilamido)titanio (TDEAT); óxido de hierro a partir de un carbonilo de hierro, cloruro de hierro y sulfatos de hierro; y óxido de cromo a partir de un cloruro de cromo, sulfatos de cromo y carbonilo de cromo.

El revestimiento de cada una de las capas se realiza preferentemente en un reactor de lecho fluidizado que puede calentarse, como se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A-33 457 o DE-A-38 13 335, donde las partículas de sustrato no revestidas, o ya revestidas de manera sencilla o doble, están fluidizadas inicialmente en un gas de fluidización y se calientan a una temperatura suficiente para descomponer el compuesto precursor parcial. Por ejemplo, la temperatura suficiente para hacer reaccionar o descomponer los precursores de silicio para la deposición de silicio es de aproximadamente 400 a 750 °C; para hacer reaccionar o descomponer los precursores de aluminio para la deposición de aluminio, aproximadamente de 200 a 400 °C; para hacer reaccionar o descomponer los precursores de nitruro de titanio, para la deposición de nitruro de titanio, aproximadamente de 300 a 800 °C; para hacer reaccionar o descomponer los precursores de óxido de hierro, para óxido de hierro, aproximadamente de 70 a 200 °C; para hacer reaccionar o descomponer los precursores de dióxido de titanio, para la deposición de dióxido de titanio, aproximadamente de 150 a 350 °C; y para hacer reaccionar o descomponer los precursores de dióxido de silicio, para la deposición de dióxido de silicio, aproximadamente de 100 a 550 °C. Todas las temperaturas de reacción o descomposición son específicas para el precursor y el reactor. Los compuestos precursores vaporizados y cualquier gas requerido para conseguir la reacción o descomposición se introducen después a través de boquillas diferentes.

Cada una de las capas se deposita haciendo reaccionar o descomponiendo los compuestos precursores como se ha indicado anteriormente en el presente documento, preferentemente silanos sustituidos con alquilo o arilo, hidruros de dialquilaluminio, trialquilaluminios, alanos y cloruros estabilizados con base de Lewis, tetradialquil-amidotitanio, carbonilos y alcóxidos, tales como fenóxidos y alcóxidos de bencilo, pero también alcóxidos alifáticos, en particular etóxidos. Puede utilizarse una diversidad de sistemas de gas portador inerte para los precursores de silicio y aluminio, tales como nitrógeno, helio y argón. Puede utilizarse oxígeno puro, hidrógeno y/o aire para hacer reaccionar y/o descomponer estos materiales, dependiendo de si se desea una atmósfera oxidante o reductora. Podrían utilizarse gases portadores similares para los precursores de nitruro de titanio, sin embargo, el amoniaco gaseoso (NH_3) se utiliza típicamente como uno de los gases para hacer reaccionar o descomponer dichos precursores para formar nitruro de titanio. El carbonilo de hierro se transporta a la zona de reacción en un gas portador inerte, tal como nitrógeno o helio, y en algunos casos puede contener algo de, o exclusivamente ser, monóxido de carbono gaseoso. El carbonilo se hace reaccionar o se descompone por adición de oxígeno y/o aire en la zona de reacción, dando como resultado la deposición de óxido de hierro sobre la superficie de las partículas, mientras que los alcóxidos se hidrolizan por aire y/o vapor de agua. El oxígeno o el vapor de agua deben suministrarse en una cantidad que es al menos la requerida estequiométricamente para formar el óxido deseado o, en el caso de los carbonilos, dióxido de carbono, aunque también es posible usar un pequeño exceso. El gas de fluidización usado en esta operación de revestimiento puede ser no solo nitrógeno, sino también aire, dependiendo de la reactividad de los reactivos precursores.

Todas las operaciones de revestimiento se realizan ventajosamente vaporizando los compuestos precursores en un vaporizador aguas arriba del reactor, y transportando los vapores resultantes al reactor mediante un gas portador, en general aire, nitrógeno, mezclas hidrógeno/nitrógeno u otros gases, dependiendo de las condiciones de reacción requeridas.

Para obtener capas homogéneas que encapsulen el sustrato de forma uniforme y completa, la cantidad de gas del compuesto precursor debería ser, en general, preferentemente no mayor del 5% en volumen, más preferentemente no mayor del 2% en volumen de la cantidad total del gas en el reactor. Dependiendo de la eficacia de deposición, puede ser necesario aumentar en gran medida la concentración del compuesto precursor en la cantidad total de gas.

Como se ha indicado anteriormente en el presente documento, no es necesario aislar el producto entre las diferentes operaciones de revestimiento; por el contrario, una operación de revestimiento adicional puede realizarse ventajosamente inmediatamente después de una operación de revestimiento previa en el mismo reactor, si se desea, después de una pequeña reducción de temperatura y, si fuera necesario, después de sustituir el gas de

fluidización por uno diferente, o el gas portador del compuesto precursor.

Si la capa aplicada es un metal o un óxido metálico inferior, que tiene que formar la capa externa del material en forma de partículas, es ventajoso mezclar aire con el gas de fluidización durante el enfriamiento, para que la superficie de la capa pueda pasivarse por oxidación. El producto enfriado se descarga entonces de la manera habitual.

El procedimiento de la invención hace posible preparar MEC revestidos de forma múltiple de una manera sencilla. El espesor de las capas producidas puede establecerse específicamente, y de forma reproducible, al valor deseado a través del tiempo de revestimiento, la concentración del compuesto precursor usado, la proporción de partículas cargadas inicialmente al compuesto precursor añadido. Los MEC obtenidos de esta manera son notables por la alta calidad del revestimiento, es decir, para capas uniformes y homogéneas que encapsulan las partículas de sustrato en forma de película.

Los materiales con efectos de color (MEC) de la invención son ventajosos para muchos fines, tales como coloración de pinturas, tintas de impresión, productos de plástico, vidrio y cerámica, y preparaciones cosméticas decorativas. Sus propiedades funcionales especiales les hacen adecuados para muchos otros fines. Los MEC, por ejemplo, podrían usarse en plásticos, pinturas o revestimientos eléctricamente conductores o blindados electromagnéticamente, o en polímeros conductores. La funcionalidad conductora de los MEC les hace de gran utilidad para aplicaciones de revestimiento en polvo.

Las composiciones mencionadas anteriormente, en las que las composiciones de la presente invención son útiles, las conocen bien los expertos habituales en la materia. Los ejemplos incluyen tintas de impresión, esmaltes de uñas, lacas, materiales termoplásticos y termoestables, resinas naturales y resinas sintéticas, poliestireno y sus polímeros mixtos, poliolefinas, en particular polietileno y polipropileno, compuestos poliacrílicos, compuestos de polivinilo, por ejemplo, cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo, poliésteres y caucho, y también filamentos fabricados de viscosa y éteres de celulosa, ésteres de celulosa, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, por ejemplo poliglicoltereftalatos y poliacrilonitrilo.

Debido a su buena resistencia térmica, el pigmento es particularmente adecuado para pigmentar plástico en masa, tal como, por ejemplo, poliestireno y sus polímeros mixtos, poliolefinas, en particular polietileno y polipropileno, y los polímeros mixtos correspondientes, policloruro de vinilo y poliésteres, en particular polietilenglicol tereftalato y polibutileno tereftalato, y los productos de condensación mixtos correspondientes basados en poliésteres.

Para una introducción bastante extensa a una diversidad de aplicaciones de pigmentos véase Temple C. Patton, editor, *The Pigment Handbook*, volumen II, Applications and Markets, John Wiley and Sons, Nueva York (1973). Además, véase, por ejemplo con respecto a la tinta: R. H. Leach, editor, *The Printing Ink Manual*, Cuarta Edición, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., Londres (1988), particularmente las páginas 282-591; con respecto a pinturas: C. H. Hare, *Protective Coatings*, Technology Publishing Co., Pittsburg (1994), particularmente las páginas 63-288. Las referencias anteriores se incorporan en el presente documento por referencia para sus enseñanzas sobre tintas, cosméticos, composiciones de pintura y plástico, formulaciones y vehículos, en las que pueden usarse las composiciones de la presente invención, sin embargo no están limitadas a esto, incluyendo cantidades de colorantes. Por ejemplo, el pigmento puede usarse a un nivel del 10 al 15% en una tinta litográfica de transferencia, mientras que el resto es un vehículo que contiene resinas de hidrocarburo gelificadas y no gelificadas, resinas de alquido, compuestos de cera y disolventes alifáticos. El pigmento puede usarse también, por ejemplo, a un nivel del 1 al 10% en una formulación de pintura para automoción, junto con otros pigmentos que pueden incluir dióxido de titanio, redes acrílicas, agentes de coalescencia, agua o disolventes. El pigmento puede usarse también, por ejemplo, a un nivel del 20 al 30% en un concentrado de color de plástico en polietileno.

Ejemplo 1 - Procedimiento de preparación de MEC basado en silicio de acuerdo con la invención

Un MEC basado en silicio se prepara en un reactor de lecho fluidizado, que puede calentarse externamente, fabricado de acero inoxidable, que tiene un diámetro de 15 cm y una altura de 152 cm, y que está equipado con una placa inferior de metal sinterizado (placa de fluidización) y filtros metálicos porosos. El gas de fluidización se suministra al reactor a través de la placa metálica sinterizada inferior. Los reactantes y gases de fluidización adicionales se introducen adicionalmente en el reactor a través de los puertos de entrada laterales.

A) Se ponen 450 gramos de mica que tiene un tamaño de partícula medio de 20 micrómetros (dimensión mayor), en el fondo del reactor de lecho fluidizado, encima de la placa distribuidora de metal sinterizado. El gas de fluidización de nitrógeno se introduce a través de la placa inferior de metal sinterizado a ≈ 47 l/min, dando como resultado una aerosolización del sustrato en forma de partículas. El reactor de lecho fluidizado se calienta eléctricamente a 525 °C. El t-butil silano se hace pasar a través de un vaporizador mantenido a 50 °C con un flujo de gas portador de nitrógeno de 2,4 l/min. Después de la vaporización, el vapor de t-butil silano y el gas portador se inyectan a presión en un puerto de entrada lateral, que contiene 33 l/min adicionales de gas portador de nitrógeno, donde tiene lugar la mezcla completa. En las condiciones anteriores, el precursor de silicio se añade a 0,3 gramos/minuto a través de los puertos laterales por encima de la placa de fluidización. La concentración de t-butil silano es del 9% en peso en el gas portador de nitrógeno. Debido a la

temperatura del reactor y la química superficial oxidante de la mica, el precursor de silicio se descompone y se deposita silicio elemental sobre la superficie de la mica. Una muestra de la mica revestida con silicio se extrae del reactor, y se evalúa para reflectividad de la radiación incidente y el cuerpo del color. El sustrato de mica se encapsula con una primera capa de silicio, dando como resultado una partícula decorativa opaca.

5 B) El reactor de lecho fluidizado se sube entonces de temperatura a 550 °C, y el gas de fluidización a través de la placa de distribución se cambia por aire, inyectándose una pequeña cantidad de vapor de agua. Se hace pasar tetraetoxi silano (TEOS) a través de un vaporizador mantenido a 170 °C con un flujo de gas portador de nitrógeno de 2,4 l/min. Después de la vaporización, el vapor de TEOS y el gas portador se inyectan a presión en un puerto de entrada lateral que contiene 31,6 l/min adicionales de gas portador de nitrógeno, donde tiene lugar la mezcla completa. En las condiciones anteriores, el precursor de dióxido de silicio se añade a 1,0 gramos/minuto a través de los puertos laterales por encima de la placa de fluidización. La proporción TEOS/vapor de agua es de 2,0. Debido a la temperatura del reactor, la atmósfera de gas oxidante y la química superficial oxidante de la mica, el precursor de dióxido de silicio se hidroliza y se deposita dióxido de silicio sobre la superficie de la mica encapsulada con silicio. El dióxido de silicio es la segunda capa de encapsulación del MEC compuesto.

10 C) El reactor de lecho fluidizado se vuelve a enfriar a 525 °C, y todos los gases se cambian por nitrógeno. Una tercera película de encapsulación de silicio, selectivamente transparente, se reviste sobre la segunda capa de encapsulación de dióxido de silicio, de acuerdo con el procedimiento anterior. El reactor se enfría a temperatura ambiente y el material compuesto en forma de partículas, encapsulado y multicapas, se retira y evalúa para reflectividad de la radiación incidente y el cuerpo del color.

Ejemplo 2 - Procedimiento de preparación de MEC basado en silicio de acuerdo con la invención

Un MEC basado en silicio se prepara de acuerdo con el ejemplo 1, utilizando un sustrato de mica revestida con dióxido de titanio, conocido en el mercado como Mearlin Hi-Lite Pearl.

Ejemplo 3 - Procedimiento de preparación de MEC basado en aluminio de acuerdo con la invención

25 Un MEC basado en aluminio se prepara en un reactor de lecho fluidizado, que puede calentarse externamente, de acuerdo con el ejemplo 1.

Se ponen 450 gramos de mica, que tiene un tamaño de partícula de 20 micrómetros (dimensión mayor), en el fondo del reactor de lecho fluidizado, encima de la placa distribuidora de metal sinterizado. El gas de fluidización de nitrógeno se introduce a través de la placa inferior de metal sinterizado a 60,4 l/min, dando como resultado la aerosolización del sustrato en forma de partículas. El reactor de lecho fluidizado se calienta eléctricamente a 350 °C. Una mezcla de triisobutil aluminio (TIBA), al 25% en tolueno, se hace pasar a través de un vaporizador mantenido a 160 °C con un flujo de gas portador de nitrógeno de 4,7 l/min. Después de la vaporización, TIBA/vapor de tolueno y gas portador se inyectan a presión en un puerto de entrada lateral que contiene 39,6 l/min adicionales del gas portador de nitrógeno, donde tiene lugar la mezcla completa. En las condiciones anteriores, la solución precursora de aluminio se añade a 2,6 gramos/minutos a través de los puertos laterales por encima de la placa de fluidización. La concentración de TIBA es del 10% en peso en el gas portador de nitrógeno. Debido a la temperatura del reactor y la química superficial oxidante de la mica, el precursor de aluminio se descompone y se deposita aluminio elemental sobre la superficie de la mica. Una muestra de la mica revestida de aluminio se extrae del reactor y se evalúa para reflectividad de la radiación incidente y el cuerpo del color. El análisis por rayos X confirma que se ha depositado aluminio cristalino sobre la mica. El sustrato de mica se encapsula con una primera capa de aluminio, dando como resultado una partícula decorativa opaca.

45 El reactor de lecho fluidizado se sube entonces de temperatura a 550 °C, y se introduce una pequeña cantidad de oxígeno en el lecho fluidizado, para permitir algo de oxidación superficial (pasivado) de la superficie de la mica encapsulada con aluminio. El gas de fluidización a través de la placa distribuidora se cambia entonces por aire, inyectándose una pequeña cantidad de vapor de agua. El tetraetoxi silano (TEOS) se hace pasar a través de un vaporizador mantenido a 170 °C con un flujo de gas portador de nitrógeno de 2,4 l/min. Después de la vaporización, el vapor de TEOS y el gas portador se inyectan a presión en un puerto de acceso lateral que contiene 31,6 l/min adicionales de gas portador de nitrógeno, donde tiene lugar la mezcla completa. En las condiciones anteriores, el precursor de dióxido de silicio se añade a 1,0 gramos/minuto a través de los puertos laterales por encima de la placa de fluidización. La proporción TEOS/vapor de agua es ≈2,0. Debido a la temperatura del reactor, la atmósfera de gas oxidante y la química superficial oxidante de la mica, el precursor de dióxido de silicio se hidroliza y se deposita dióxido de silicio sobre la superficie de la mica encapsulada con aluminio. El dióxido de silicio es la segunda capa de encapsulación del MEC compuesto.

55 El reactor de lecho fluidizado se vuelve a enfriar a 350 °C y todos los gases se cambian por nitrógeno. Una tercera película de encapsulación selectivamente transparente de aluminio se reviste sobre la segunda capa de encapsulación de dióxido de silicio de acuerdo con el procedimiento anterior. El reactor se enfría a temperatura ambiente y el material compuesto en forma de partículas, encapsulado y multicapas, se retira y evalúa para reflectividad de la radiación incidente y el cuerpo del color.

Ejemplo 4 - Procedimiento de preparación de MEC basado en aluminio de acuerdo con la invención

Un MEC basado en aluminio se prepara de acuerdo con el ejemplo 3, utilizando un sustrato de mica revestida de dióxido de titanio, conocido en el mercado como Mearlin Hi-Lite Pearl.

Ejemplo 5 - Procedimiento de preparación de MEC basado en nitruro de titanio de acuerdo con la invención

5 Un MEC basado en TiN se prepara en un reactor de lecho fluidizado calentado exactamente, como se ha descrito en el ejemplo 1. Se pone 450 gramos de mica, que tiene un tamaño de partícula medio de 20 micrómetros (dimensión mayor), en el fondo del reactor de lecho fluidizado encima de la placa distribuidora. El lecho se fluidiza con N₂ y se calienta a 850 °C. Se introduce NH₃ a través de la placa distribuidora, en lugar de N₂, aunque puede añadirse N₂ de constitución al amoníaco para obtener la cantidad deseada de NH₃ y fluidización. (La proporción de N₂/H₂ se mantiene a 1:1). El caudal combinado de gas o gases distribuidores es ≈26,4 l/min. Se añade tetracloruro de titanio (TiCl₄) a 115 g/h, ajustando la temperatura del saturador de TiCl₄ y el flujo de N₂ a través de la entrada del reactor lateral. El flujo total en la boquilla a través de la entrada es 24,5 l/min. Las muestras con el revestimiento de TiN se extraen y se evalúan para opacidad, reflectividad y color. La adición de TiCl₄ y NH₃ continúa hasta que se consigue el efecto deseado.

Ejemplo 6 - Procedimiento de preparación de MEC basado en nitruro de titanio de acuerdo con la invención

Se ponen 450 gramos de mica, que tiene un tamaño de partícula medio de 20 micrómetros (dimensión mayor), en el fondo del reactor de lecho fluidizado encima de la placa distribuidora de metal sinterizado, como se ha descrito en el ejemplo 1. El lecho se fluidiza con N₂ y se calienta a 450 °C. El N₂ se introduce a través de la placa distribuidora, aunque puede añadirse también NH₃ para reducir la inclusión de carbono en la película. El flujo total a través del distribuidor es de 14,7 l/min. Se hace pasar tetracloruro de titanio (TDMAT) a través de un vaporizador mantenido a 50 °C con un flujo de gas portador de 2,4-4,7 l/min. Después de la vaporización, el TDMAT se inyecta a presión en el puerto de entrada lateral, que contiene 34-36,3 l/min adicionales de gas portador de N₂, donde tiene lugar la mezcla completa. En las condiciones anteriores, el precursor de TiN se añade a aproximadamente 2 g/min a través de los puertos laterales por encima de la placa de fluidización, y el TiN se deposita sobre la superficie de la mica.

La temperatura del lecho fluidizado se reduce a 200 °C. El flujo de nitrógeno a través de la placa distribuidora se cambia por aire/vapor de agua. El caudal combinado del aire y vapor de agua a través de la placa distribuidora es de 126,4 l/min, y se usa para mantener la fluidización de las partículas. La cantidad/tasa de vapor de agua añadida se ajusta de acuerdo con la cantidad/tasa de TiCl₄ añadido. Típicamente, la proporción TiCl₄/vapor de agua es de 0,15. El TiCl₄ se añade a 420 g/h, ajustando la temperatura del saturador de TiCl₄ y el flujo de N₂ a través de la entrada del reactor lateral. El flujo total en la boquilla de TiCl₄ y N₂ a través de la entrada es de 58 l/min. La hidrólisis del TiCl₄ en presencia de las partículas da como resultado una encapsulación con dióxido de titanio de la mica revestida de TiN. Las muestras con la encapsulación de dióxido de titanio/TiN/mica se extraen y evalúan para opacidad, reflectividad y color. La adición de TiCl₄ continúa hasta un espesor óptico que da el efecto de color deseado.

Ejemplo 7 - Procedimiento de preparación de MEC basado en nitruro de titanio de acuerdo con la invención

Un sustrato de mica encapsulado con TiN se prepara de acuerdo con el Ejemplo 5. La temperatura del lecho fluidizado se reduce después a 200 °C. El gas de fluidización N₂ se introduce a través de la placa inferior de metal sinterizado, a 79,3 l/min. El pentacarbonilo de hierro (IPC) se hace pasar a través de un vaporizador mantenido a 140 °C con un flujo de N₂ gaseoso de 2,4 l/min. Después de la vaporización, el vapor de IPC y el gas portador se inyectan a presión en el puerto de entrada lateral, que contiene 56,2 l/min adicionales, donde tiene lugar la mezcla completa. En las condiciones anteriores, el precursor de IPC se añade a 3,2 g/min a través de los puertos laterales por encima de la placa de fluidización. El IPC se descompone en el reactor y encapsula el material en forma de partículas, revestido de TiN, con óxido de hierro. Las muestras con la encapsulación de óxido de hierro/TiN/mica se extraen y evalúan para opacidad, reflectividad y color. La adición de IPC continúa hasta que se consigue el espesor de encapsulación geométrico y el efecto óptico deseados.

Ejemplo 8 - Procedimiento de preparación de MEC basado en nitruro de titanio de acuerdo con la invención

Un material basado en TiN se prepara de acuerdo con el ejemplo 6. Una capa final de TiN, selectivamente transparente, se encapsula alrededor del material compuesto en forma de partículas.

Ejemplo 9 - Procedimiento de preparación de MEC basado en nitruro de titanio de acuerdo con la invención

50 Un material basado en TiN se prepara de acuerdo con el ejemplo 7. Una capa final de nitruro de titanio, selectivamente transparente, se encapsula alrededor del material compuesto en forma de partículas.

Ejemplo 10

Un MEC preparado de acuerdo con el ejemplo 1A. Una capa final de óxido de hierro selectivamente transparente se encapsula alrededor del material compuesto en forma de partículas.

Ejemplo 11

Un MEC preparado de acuerdo con el ejemplo 1A. Una capa final de dióxido de titanio, selectivamente transparente, se encapsula alrededor del material compuesto en forma de partículas.

Ejemplo 12

- 5 Un MEC preparado de acuerdo con el ejemplo 1A, B y C se incorpora en astillas escalonadas de polipropileno a una concentración del 1%. Las astillas escalonadas están nombradas apropiadamente, puesto que tienen un espesor graduado en cada escalón a través de la cara de la astilla. Los escalones de graduación permiten examinar el diferente efecto del MEC de aleación en base al espesor del polímero.

Ejemplo 13

- 10 Un MEC preparado de acuerdo con el ejemplo 3 se incorpora en un esmalte para uñas. Se mezclan 10 g del MEC con 82 g de laca de suspensión SLF-2, 4 g de laca 127P y 4 g de acetato de etilo. La laca de suspensión SLF-2, 4 g de laca 127P y 4 g de acetato de etilo. La laca de suspensión SLF-2 es un esmalte para uñas genérico, que consiste en acetato de butilo, tolueno, nitrocelulosa, resina de tosilamida/formaldehído, alcohol isopropílico, ftalato de dibutilo, acetato de etilo, alcanfor, alcohol n-butílico y sílice.

15 **Ejemplo 14**

Un MEC al 10% en peso del ejemplo 3 se pulveriza en un revestimiento en polvo de TGIC de poliéster de Tiger Drylac usando una pistola de corona de PGI N° 110347.

1. El MEC se mezcla en un sistema de poliéster transparente, y se pulveriza sobre una base pulverizada de polvo negro RAL 9005.
- 20 2. El MEC se mezcla en un polvo de poliéster de pigmento negro RAL 9005. El material con efecto de color es altamente atraído por el panel de metal de tierra debido a sus propiedades eléctricas. Adicionalmente, debido a su alta afinidad para orientarse de cerca de la superficie, que da como resultado un acabado que tiene una alta nitidez de la imagen (NI), no requiere un revestimiento transparente adicional para reducir la protuberancia provocada a menudo por los pigmentos opalescentes y de escamas metálicas tradicionales.

25 **Ejemplo 15**

- Una dispersión al 10% del MEC preparado de acuerdo con el ejemplo 1 se mezcla en un sistema de pintura de revestimiento transparente, de revestimiento de base, de uretano acrílico transparente DBX-689 (PPG) junto con diversos tintes de PPG para conseguir el color deseado. Las pastas de tinte consisten en colorantes orgánicos e inorgánicos dispersados en diversas concentraciones, en un sistema disolvente adecuado, con la línea de pintura
- 30 DMD Deltron Automotive Refinish de PPG. La formulación completa se pulveriza usando una pistola de pulverización alimentada por sifón convencional, sobre un panel de tipo automoción curvado de 10,2 x 30,5 cm, suministrado por Graphic Metals. El panel se reviste de forma transparente con un revestimiento de poliuretano transparente de alto contenido de sólidos PPG 2001, y se seca al aire.

35

REIVINDICACIONES

1. Un material con efecto de color que comprende un sustrato con forma de plaquitas encapsulado con:
 - (a) una primera capa altamente reflectante a la luz dirigida sobre la misma; y que se selecciona entre el grupo que consiste en silicio, aluminio, nitruro de titanio y mezclas de los mismos;
 - 5 (b) una segunda capa que encapsula la primera capa, y que proporciona una longitud de trayectoria variable para la luz, dependiente del ángulo de incidencia de la luz que incide sobre la misma; y
 - (c) una tercera capa que encapsula la segunda capa, y que es selectivamente transparente a la luz dirigida sobre la misma, seleccionándose dicha capa entre el grupo que consiste en silicio, aluminio, nitruro de titanio y mezclas de los mismos.
- 10 2. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que el sustrato se selecciona entre el grupo que consiste en mica, óxido de aluminio, oxiclورو de bismuto, nitruro de boro, escamas de vidrio, mica revestida de óxido de hierro, escamas de vidrio revestidas de óxido de hierro, dióxido de silicio y mica revestida de dióxido de titanio y escamas de vidrio revestidas de dióxido de titanio.
- 15 3. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que todas las capas están depositadas por deposición química en fase vapor.
4. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la primera capa de encapsulación se selecciona entre el grupo que consiste en silicio, nitruro de titanio y aluminio.
5. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la primera capa de encapsulación es silicio, depositado por deposición química en fase vapor a partir de un silano sustituido con alquilo, preferentemente 1,2-disililetano.
- 20 6. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la primera capa de encapsulación es aluminio, depositado por deposición química en fase vapor a partir de un alquil aluminio, preferentemente triisobutil aluminio.
7. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la segunda capa de encapsulación se selecciona entre el grupo que consiste en dióxido de silicio, fluoruro de magnesio, dióxido de titanio y óxido de hierro.
- 25 8. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la segunda capa de encapsulación es dióxido de silicio, depositado preferentemente por deposición química en fase vapor a partir de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en tetracloruro de silicio, tetraetoxisilano y diclorosilano.
9. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la segunda capa de encapsulación es dióxido de titanio.
- 30 10. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la segunda capa de encapsulación es óxido de hierro.
11. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la tercera capa de encapsulación se selecciona entre el grupo que consiste en silicio, óxido de hierro, óxido de cromo, dióxido de titanio, nitruro de titanio, un óxido metálico mixto, aluminio y mezclas de los mismos.
- 35 12. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la tercera capa de encapsulación es silicio, depositado preferentemente por deposición química en fase vapor a partir de 1,2-disililetano o t-butil silano.
13. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la tercera capa de encapsulación es óxido de hierro, depositado preferentemente por deposición química en fase vapor a partir de un carbonilo de hierro.
- 40 14. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la tercera capa de encapsulación es óxido de cromo, depositado preferentemente por deposición química en fase vapor a partir de un carbonilo de cromo.
15. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la tercera capa de encapsulación es dióxido de titanio, depositado preferentemente por deposición química en fase vapor a partir de un haluro de titanio o alcóxido de titanio.
- 45 16. El material con efecto de color de la reivindicación 15, en el que el haluro de titanio es tetracloruro de titanio y el alcóxido de titanio es isopropóxido de titanio (IV).
17. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la tercera capa de encapsulación es nitruro de titanio, depositado preferentemente por deposición química en fase vapor a partir de tetraquis(dimetilamido)titanio y/o tetraquis(dietilamido)titanio.
- 50 18. El material con efecto de color de la reivindicación 1, en el que la tercera capa de encapsulación es aluminio, depositado preferentemente por deposición química en fase vapor a partir de triisobutil aluminio.

ES 2 375 707 T3

19. Un material con efecto de color de la reivindicación 2, en el que la primera capa de encapsulación altamente reflectante es silicio, la segunda capa de encapsulación es dióxido de silicio y la tercera capa de encapsulación es silicio.
- 5 20. Un material con efecto de color de la reivindicación 2, en el que la primera capa de encapsulación altamente reflectante es aluminio, la segunda capa de encapsulación es dióxido de silicio y la tercera capa de encapsulación es aluminio.
21. Un material con efecto de color de la reivindicación 2, en el que la primera capa de encapsulación altamente reflectante es nitruro de titanio, la segunda capa de encapsulación es dióxido de silicio y la tercera capa de encapsulación es nitruro de titanio.
- 10 22. Un material con efecto de color de la reivindicación 2, en el que la primera capa de encapsulación altamente reflectante es nitruro de titanio, la segunda capa de encapsulación es dióxido de silicio y la tercera capa de encapsulación es dióxido de titanio.
- 15 23. Un material con efecto de color de la reivindicación 2, en el que la primera capa de encapsulación altamente reflectante es nitruro de titanio, la segunda capa de encapsulación es dióxido de silicio y la tercera capa de encapsulación es óxido de hierro.
24. Un material con efecto de color de cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, en el que el sustrato es mica con forma de plaquitas.
25. Un material con efecto de color de la reivindicación 19, en el que el sustrato son escamas de vidrio con forma de plaquitas.
- 20 26. Un material con efecto de color de la reivindicación 19 o la reivindicación 20, en el que el sustrato es mica revestida con dióxido de titanio con forma de plaquitas.
- 25 27. Un procedimiento de fabricación de un material con efecto de color de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende: (a) revestir dicho sustrato con forma de plaquitas con dicha primera capa de encapsulación; (b) encapsular la primera capa con dicha segunda capa; y (c) encapsular la segunda capa con dicha tercera capa.