

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 372**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/64 (2006.01)

C09D 5/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04790787 .8**

96 Fecha de presentación: **23.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1682621**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Pigmentos brillantes con pronunciado efecto de destello**

30 Prioridad:
28.10.2003 DE 10350419

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.04.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
MRONGA, Norbert;
SCHMID, Raimund y
SEEGER, Oliver

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 378 372 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 brillantes con pronunciado efecto de destello

5 La presente invención hace referencia a nuevos pigmentos brillantes con un pronunciado efecto de destello, a base de plaquillas de aluminio recubiertas con óxido de hierro, y teniendo, antes del recubrimiento, un tamaño medio de plaquilla de 8 a 30 μm , un grosor medio de plaquilla de 300 a 600 nm y una relación tamaño respecto al grosor de 15 a 70.

La invención hace además referencia al empleo de estos pigmentos brillantes para la coloración de lacas, pinturas, tintas de impresión, plásticos, materiales y barnices cerámicos y preparados de la cosmética del maquillaje.

10 Por óxido de hierro debe entenderse, conforme a la invención, principalmente óxido de hierro (III) α , pero también las mezclas de óxido de hierro (III) α con cantidades secundarias de óxido de hierro (III) γ y/o magnetita (Fe_3O_4).

Los pigmentos de aluminio en forma de plaquillas recubiertos de óxido de hierro se conocen desde hace tiempo y se describen, por ejemplo, en la EP-A-33 457. Pertenecen a la clase de los pigmentos de efecto, que debido a sus propiedades colorísticas especiales han encontrado una amplia aplicación en la coloración de lacas, pinturas y tintas de impresión, plásticos, materiales y barnices cerámicos, así como preparados de la cosmética del maquillaje.

15 Los pigmentos de efecto adquieren su efecto óptico especial por la reflexión angular selectiva de la luz en sus partículas en forma de plaquillas, centradas paralelamente en el medio de aplicación. De esta forma se obtienen, según la estructura química de los pigmentos, efectos claro/ oscuro dependientes del ángulo, o también cambios de color conocidos como "flop".

20 Los pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de hierro obtienen su perfil óptico especial de una combinación de reflexión especular en la superficie límite de la plaquilla de aluminio, absorción selectiva de la luz en la capa de óxido de hierro e interferencia de la luz en las caras superior e inferior de la capa de óxido de hierro.

25 La interferencia de la luz provoca una impresión en color, determinada por el grosor de capa del recubrimiento de óxido de hierro. El polvo de pigmento seco tiene, por consiguiente, al aire con grosor creciente de la capa de óxido de hierro los siguientes tonos de color, diferenciándose entre las interferencias de 1^{er} y 2^o orden: color de interferencia de 1^{er} orden: amarillo pálido (10 nm), dorado (21 nm), dorado rojizo (28 nm) rojo (35 nm), violeta (44 nm), violeta grisáceo (53 nm); color de interferencia de 2^o orden: amarillo grisáceo (63 nm), dorado grisáceo (75 nm), dorado rojizo (88 nm), dorado rojizo (104 nm), rojo (122 nm).

Los pigmentos con un grosor de la capa de óxido de hierro de aproximadamente 35 nm se obtienen notablemente como polvo rojo, en el medio de aplicación, por ejemplo, en la laca, aunque también como polvo naranja.

30 Los pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de hierro son muy brillantes y muestran altos poderes de cubrición, por lo que se utilizan especialmente con frecuencia en lacas de cubrición para automóviles. Como base para los pigmentos normalmente empleados en las mismas, sirven las plaquillas de aluminio con tamaños medios de partícula de 8 a 35 μm , preferentemente de 13 a 25 μm , y grosores medios de partícula de aproximadamente 80 a 200 nm, correspondiente a una superficie específica de 3 a 8 m^2/g (medido en nitrógeno BET) y relaciones de tamaño respecto al grosor "aspect ratio") de 100 a 175. Estos pigmentos tienen en la laca un efecto espejo metálico altamente cromático, muy homogéneo y de efecto "liso".

40 A pesar de ello, se desean cada vez más las pinturas de efecto que aúnen una alta policromía (croma) y colores brillantes, con una impresión pronunciadamente brillante y resplandeciente. Principalmente en la luz solar directa, debe producirse la impresión de una pintura "viva" que varíe con el ángulo de reflexión, con una multitud de centros brillantes coloreados. Al mismo tiempo, deben seguirse obteniendo importantes propiedades técnicas de aplicación, como alta capacidad de cubrimiento de los pigmentos de efecto utilizados, tratabilidad de la laca en grandes líneas de lacado (estabilidad del conducto anular) y un alto poder para la reproducción aguda de imágenes reflejadas en el objeto lacado final (DOI o "distinctiveness of reflected image" en español "distinción de la imagen reflejada").

45 Como ya se sabe, los pigmentos de efecto de partícula gruesa con diámetros medios de partícula superiores a aprox. 40 a 50 μm , tienen en la laca el centelleo y el resplandor deseados, aunque su capacidad de cubrimiento es considerablemente menor, obstruyen a menudo los inyectores utilizados para aplicar la laca, y finalmente también la agudeza de reproducción de la DOI de la laca es insuficiente, por lo que estos pigmentos no son apropiados para la aplicación.

50 La invención se basa, por consiguiente, en el objetivo de facilitar pigmentos de efecto, que tengan las propiedades ópticas deseadas, principalmente tonos de color muy brillantes, capacidad de cubrimiento, efecto de destello y

centelleo en el medio de aplicación, y satisfagan simultáneamente los requisitos técnicos de aplicación, sobre todo al introducirlos en grandes líneas de lacado.

5 Por consiguiente, se han descubierto pigmentos brillantes con pronunciado efecto de destello a base de plaquillas de aluminio recubiertas con óxido de hierro, y que, antes del recubrimiento, presentan un tamaño medio de plaquilla de 8 a 30 µm, un grosor medio de plaquilla de 300 a 600 nm y una relación de tamaño respecto al grosor de 15 a 70.

Los pigmentos brillantes conforme a la invención se basan, de manera preferente, en plaquillas de aluminio con una relación de tamaño a grosor de 25 a 55.

10 Los pigmentos brillantes conforme a la invención especialmente preferentes se basan en plaquillas de aluminio con un tamaño medio de plaquilla de 13 a 25 µm, un grosor medio de plaquilla de 350 a 550 nm y una relación de tamaño a grosor de 25 a 55.

El grosor medio de las plaquillas de aluminio puede calcularse fácilmente según la siguiente fórmula a partir de su superficie específica según BET:

$$S = [2000 (2 h + d)] / (d h \rho)$$

En la fórmula significan:

15 S: superficie específica según BET en m²/g

h: grosor medio de plaquilla en nm

d: diámetro medio de partícula (tamaño medio de plaquilla) en nm

p: peso específico del aluminio en g/cm³

20 No se podía prever que los pigmentos brillantes de partícula relativamente fina, conforme a la invención, tendrían al aplicarlos los efectos de destello y centelleo deseados, ya que según la experiencia anterior sólo los pigmentos brillantes de partícula gruesa pueden originar estos efectos.

25 De especial interés son los pigmentos brillantes conforme a la invención, en los que las plaquillas de aluminio están cubiertas por un recubrimiento de óxido de hierro, de un grosor de capa geométrica de 18 a 25 nm, de 30 a 40 nm o de 110 a 140 nm. Estos pigmentos tienen al aplicarlos, por ejemplo, en la laca tonos de color especialmente brillantes, o sea, un dorado, naranja o rojo especialmente brillantes.

30 Los pigmentos brillantes conforme a la invención, pueden elaborarse por procedimientos conocidos. Pueden obtenerse de manera especialmente ventajosa por el procedimiento CVD (Corrección Visual Definitiva) descrito, por ejemplo, en el documento EP-A- 33 457 ("chemical vapor deposition"), mediante descomposición oxidativa de carbonilo de hierro en la fase gaseosa en presencia de las plaquillas de aluminio fluidizadas. No obstante, también pueden elaborarse por vía química húmeda, mediante hidrólisis de los compuestos de hierro apropiados, por ejemplo, sus sales inorgánicas, como el nitrato, sulfato y cloruro de hierro, o, dado el caso, con oxidación simultánea, de otros compuestos del hierro, ante todo orgánicos, como el acetato, formiato, citrato, carbonilo y acetilacetato de hierro y ferroceno, en presencia de las plaquillas de aluminio suspendidas en agua y/o disolventes orgánicos y, dado el caso, calcinación final.

35 Si se desea, los pigmentos brillantes conforme a la invención, pueden someterse aún a otro tratamiento para estabilizarlos, principalmente para su aplicación en sistemas acuosos, por ejemplo, lacas de base acuosa. Un tratamiento análogo de las propias plaquillas de aluminio se recomienda también antes del recubrimiento con óxido de hierro por vía química húmeda. Los pigmentos brillantes conforme a la invención pueden tener, por tanto, de manera adicional, un recubrimiento inhibidor de la corrosión aplicado directamente sobre las plaquillas de aluminio y/o como capa externa sobre la capa de óxido de hierro.

45 Se conocen una serie de medidas de estabilización para ello, en las que se emplean principalmente compuestos oxidicos de cromo, molibdeno, fósforo, silicio, zirconio y/ o de aluminio como agente inhibidor de la corrosión. Han de citarse, por ejemplo, la influencia del ácido crómico/ cromatos o ácido molibdénico/ molibdatos, la cobertura con capas protectoras adicionales, por ejemplo, de dióxido de silicio/ óxido de silicio hidratado, dióxido de zirconio/ óxido de zirconio hidratado, óxido de aluminio/ óxido de aluminio hidratado, fosfitos y/o fosfatos, y la aplicación conjunta con materiales inhibidores de la corrosión, como los nitrocompuestos orgánicos y compuestos orgánicos y/o inorgánicos del fósforo tri- o pentavalente.

5 Los pigmentos brillantes conforme a la invención, son apropiados, de manera extraordinaria, para la coloración de lacas, pinturas, tintas de impresión, principalmente tintas de impresión de seguridad, plásticos, materiales y barnices cerámicos y preparados de la cosmética del maquillaje. Se caracterizan por alta policromía, alta brillantez, alto brillo, alta agudeza de reproducción (DOI), alta capacidad de cubrimiento y los efectos de destello y centelleo deseados, y se pueden tratar favorablemente, sobre todo, pueden introducirse también sin problemas en grandes líneas de lacado.

10 Los pigmentos brillantes conforme a la invención, tienen especial significado para la coloración de lacas que pueden contener disolvente o estar basadas en agua. Como medio de aplicación especialmente importante, han de nombrarse las lacas para automóviles. Son principalmente apropiadas para pinturas metalizadas bicapa, aunque también pinturas metálicas monocapa y multicapa confieren los efectos de destello y centelleo deseados.

Los pigmentos brillantes conforme a la invención, pueden usarse en solitario o en combinación con otros pigmentos pertenecientes al grupo de los pigmentos de efecto, de los tintes fluorescentes y de los pigmentos de color, blancos y negros, de cubrición y transparentes.

15 Especialmente atractiva es la combinación con pigmentos de efecto de la misma tonalidad conforme al estado actual de la técnica, que, a través de la selección de las relaciones de mezcla, posibilita un ajuste sin etapas de los efectos de destello y centelleo, desde un estado no presente hasta un estado pronunciado.

20 Como ejemplos de pigmentos de efecto convencionales a combinar han de mencionarse los pigmentos de mica (pigmentos nacarados) recubiertos de dióxido de titanio o de óxido de hierro, pigmentos de aluminio recubiertos de dióxido de titanio o de óxido de hierro, plaquillas de óxido de aluminio recubiertas de dióxido de titanio o de óxido de hierro y plaquillas de aluminio no recubiertas. De especial interés son los pigmentos de efecto con pronunciado cambio de color dependiente del ángulo, como pigmentos holográficos, pigmentos a base de compuestos quirales cristalinos líquidos y pigmentos multicapa en forma de plaquillas, que pueden basarse en plaquillas de sustrato completamente recubiertas, por ejemplo, de aluminio, óxido de hierro dotado, dióxido de silicio, silicatos sintéticos o naturales, como mica, o vidrio, como las plaquillas de aluminio y óxido de hierro recubiertas con dióxido de silicio y óxido de hierro, plaquillas de mica que estén recubiertas con dióxido de titanio, dióxido de silicio y un metal, con óxido de hierro, dióxido de silicio y un metal, con óxido de hierro, dióxido de silicio y dióxido de titanio, con dióxido de titanio, dióxido de silicio y óxido de hierro, con un metal, dióxido de silicio y dióxido de titanio con un metal, dióxido de silicio y óxido de hierro o con un metal, dióxido de silicio y un metal, o consisten en sistemas multicapa que presenten, por ejemplo, la secuencia de capas: óxido de hierro/ dióxido de silicio/ óxido de hierro, óxido de hierro/ dióxido de titanio/ óxido de hierro, dióxido de titanio/ dióxido de silicio/ dióxido de titanio, fluoruro de cromo/ magnesio/ fluoruro de aluminio/ magnesio/ cromo o fluoruro de cromo/ magnesio/ cromo.

Ejemplos

Ejemplo 1

35 En un reactor de capa fluidizada cilíndrico de vidrio (diámetro 15 cm, longitud 80 cm), cuyo extremo inferior estaba provisto de una frita de vidrio y un conducto de gases en remolino, y cuyo extremo superior estaba provisto de una tapa con medias de filtrado incorporadas, y con una banda calefactora eléctrica envuelta alrededor de la pared de vidrio, se cargaron 1,5 kg de un polvo de aluminio con un tamaño medio de plaquilla de 18 μm y un grosor medio de plaquilla de 430 nm y se fluidizaron mediante una corriente de gases en remolino de 1000 l/h de nitrógeno. Después de calentar el reactor a 200°C se le añadió al nitrógeno en remolino tanto aire que la mezcla gaseosa en el reactor contenía aproximadamente 2,5 % en volumen de oxígeno. Por un inyector situado lateralmente y directamente sobre la frita en el reactor se introdujeron entonces 300 ml de pentacarbonilo de hierro, evaporado previamente en un modelo con calefacción, por medio de una corriente de gas portador nitrógeno de 200 l/h de manera continua durante 6 h en el reactor, y descompuesto en el mismo a óxido de hierro (III) que se deposita sobre las plaquillas de aluminio.

45 Se obtuvo un polvo de pigmento brillante con color de interferencia dorado, que, al aplicarlo en un sistema de laca CAB conteniendo disolvente sobre un cartón en blanco y negro, presenta un color dorado brillante, una buena capacidad de cubrimiento y un centelleo y resplandor pronunciados.

Ejemplo 2

50 Se procedió de manera análoga a la del Ejemplo 1, aunque se recubrieron 0,8 kg del polvo de aluminio en 5 h con óxido de hierro, utilizando de manera conjunta 230 ml de pentacarbonilo de hierro.

Se obtuvo un polvo de pigmento brillante con color de interferencia rojo, que, al aplicarlo en un sistema de laca CAB conteniendo disolvente sobre un cartón en blanco y negro, presenta un color naranja brillante, una buena capacidad de cubrimiento y un centelleo y resplandor pronunciados.

Ejemplo 3

Se procedió de manera análoga a la del Ejemplo 1, aunque el polvo de aluminio se recubrió en 35 h con óxido de hierro, utilizando de manera conjunta 1665 ml de pentacarbonilo de hierro.

- 5 Se obtuvo un polvo de pigmento brillante con color de interferencia rojo, que, al aplicarlo en un sistema de laca CAB conteniendo disolvente sobre un cartón en blanco y negro, presenta un color rojo brillante, una buena capacidad de cubrimiento y un centelleo y resplandor pronunciados.

Ejemplo 4

- 10 Se procedió de manera análoga a la del Ejemplo 1, aunque se recubrieron 1,5 kg de un polvo de aluminio con un tamaño medio de plaquilla de 22 μm y un grosor medio de plaquilla de 550 nm en 5 h con óxido de hierro, utilizando de manera conjunta 25 ml de pentacarbonilo de hierro.

Se obtuvo un polvo de pigmento brillante con color de interferencia dorado, que, al aplicarlo en un sistema de laca CAB conteniendo disolvente sobre un cartón en blanco y negro, presenta un color dorado brillante, una buena capacidad de cubrimiento y un centelleo y resplandor pronunciados.

Ejemplo 5

- 15 Se procedió de manera análoga a la del Ejemplo 1, aunque se recubrieron 1,5 kg del polvo de aluminio del Ejemplo 4 en 7 h con óxido de hierro, utilizando de manera conjunta 330 ml de pentacarbonilo de hierro.

Se obtuvo un polvo de pigmento brillante con color de interferencia rojo que, al aplicarlo en un sistema de laca CAB conteniendo disolvente sobre un cartón en blanco y negro, presenta un color naranja brillante, una buena capacidad de cubrimiento y un centelleo y resplandor pronunciados.

- 20 **Ejemplo 6**

Se procedió de manera análoga a la del Ejemplo 1, aunque se recubrieron 1,5 kg del polvo de aluminio del Ejemplo 4 en 25 h con óxido de hierro, utilizando de manera conjunta 1250 ml pentacarbonilo de hierro.

- 25 Se obtuvo un polvo de pigmento brillante con color de interferencia rojo, que, al aplicarlo en un sistema de laca CAB conteniendo disolvente sobre un cartón en blanco y negro, presenta un color rojo brillante, una buena capacidad de cubrimiento y un centelleo y resplandor pronunciados.

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos brillantes con pronunciado efecto de destello a base de plaquillas de aluminio, recubiertas con óxido de hierro y teniendo, antes del recubrimiento, un tamaño medio de plaquilla de 8 a 30 μm , un grosor medio de plaquilla de 300 a 600 nm y una relación de tamaño respecto al grosor de 15 a 70.
- 5 2. Pigmentos brillantes según la Reivindicación 1, basados en plaquillas de aluminio con una relación de tamaño a grosor de 25 a 55.
3. Pigmentos brillantes según la Reivindicación 1, basados en plaquillas de aluminio con un tamaño medio de plaquilla de 13 a 25 μm , un grosor medio de plaquilla de 350 a 550 nm y una relación de aspecto (tamaño/ grosor) de 25 a 55.
- 10 4. Pigmentos brillantes según las Reivindicaciones 1 a 3, que tienen un recubrimiento de óxido de hierro con un grosor de capa geométrica de 18 a 25 nm.
5. Pigmentos brillantes según las Reivindicaciones 1 a 3, con un recubrimiento de óxido de hierro con un grosor de capa geométrica de 30 a 40 nm.
- 15 6. Pigmentos brillantes según las Reivindicaciones 1 a 3, que comprenden un recubrimiento de óxido de hierro con un grosor de capa geométrica de 110 a 140 nm.
7. Pigmentos brillantes según las Reivindicaciones 1 a 6, que contienen, directamente sobre las plaquillas de aluminio y/o sobre la capa de óxido de hierro, de manera adicional, un recubrimiento inhibidor de la corrosión, a base de compuestos oxídicos de cromo, molibdeno, fósforo, silicio, zirconio y/o aluminio,.
- 20 8. Empleo de pigmentos brillantes según las Reivindicaciones 1 a 7 para la coloración de lacas, pinturas, tintas de impresión, plásticos, materiales y barnices cerámicos y preparados de la cosmética del maquillaje.
9. Empleo de pigmentos brillantes según las Reivindicaciones 1 a 7 para la coloración de pinturas metalizadas monocapa, bicapa y multicapa.
- 25 10. Empleo según la Reivindicación 8 ó 9, **caracterizado porque** los pigmentos brillantes se utilizan en combinación con otros pigmentos pertenecientes al grupo de los pigmentos de efecto, tintes fluorescentes, pigmentos de color, blancos y negros, de cubrición y transparentes.