

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 329**

51 Int. Cl.:
C23C 18/14 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04741739 .9**
96 Fecha de presentación: **07.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1631698**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de material orgánico revestido con óxido metálico mediante deposición por microondas**

30 Prioridad:
17.06.2003 US 479011 P
28.10.2003 US 515015 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
XIONG, Rong;
PASTOR, Stephen, Daniel y
BUJARD, Patrice

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 380 329 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

Procedimiento para la preparación de material orgánico revestido con óxido metálico mediante deposición por microondas

5 La invención se refiere a un procedimiento para usar la deposición por microondas de un óxido metálico u óxidos metálicos mixtos a partir de una solución acuosa de eliminador de flúor sobre un sustrato orgánico. El sustrato puede disolverse opcionalmente con un disolvente para dar un óxido metálico u óxidos metálicos mixtos libres que tienen una estructura de caras planas y paralelas.

10 Métodos que implican la deposición de una capa de óxido metálico a través de la descomposición en fase líquida (hidrólisis) de una sal correspondiente (es decir sulfato o haluro) se conocen de por sí y se han usado para formar pigmentos de lustre o perlescentes que tienen materiales nucleares de mica no reflexivos translúcidos. Sin embargo, tales métodos, descritos por ejemplo en US-B-3.087.827 y US-B-5.733.371, no se han considerado adecuados para formar pigmentos de efecto con núcleos metálicos reflexivos en las soluciones acuosas altamente ácidas (pH de menos de 4) requeridas por tales procedimientos. US-B-6.369.147 divulga un procedimiento que resuelve el problema precedente al seleccionar ciertos núcleos metálicos y opcionalmente tratarlos de tal modo que se hagan
15 más resistentes a la corrosión.

El uso de energía de microondas para la deposición de películas de óxido metálico sobre láminas de vidrio y de vidrio revestidas con óxido de indio y estaño usadas para dispositivos de led es conocido y se divulga en numerosos artículos de revistas tales como E. Vigil, L. Saadoun, Thin Solid Films 2000, 365, pp 12-18 y E. Vigil, L. Saadoun, J. Materials Science Letters 1999, 18 pp 1067-1069. Se obtuvo una buena adhesión solamente sobre láminas de vidrio revestidas con óxido de indio y estaño, lo que los autores sugerían que se debía a alguna capacidad de donación de electrones del revestimiento de óxido de indio y estaño (véase Vigil, E.; Ayllón, J. A.; Peiró, A. M.; Rodríguez-Clemente, R.; Domènech, X.; Peral, J. Langmuir 2001, 17, 891).
20

La precipitación en masa de partículas de óxido metálico mediante irradiación de microondas es muy conocida. Para ejemplos de la precipitación en masa de óxidos usando deposición por microondas, véanse (1) Lemer, E.; Sarig, S.; Azoury, R., Journal of Materials Science: Materials in Medicine 1991, 2, 138 (2) Daichuan, D.; Pinjie, H.; Shushan, D. Materials Research Bulletin, 1995, 30, 537 (3) Leonelli, C. et ál., Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing 2001, 111, 321, (4) Girmus, I. et ál., Zeolites 1995, 15, 33, (5) Rodríguez-Clemente, R. et ál., Journal of Crystal Growth 1996, 169, 339 y (6) Daichuan, D.; Pinjie, H.; Shushan, D. Materials Research Bulletin, 1995, 30, 531.
25

Sorprendentemente, los solicitantes han encontrado que el uso del procedimiento de deposición por microondas de la presente invención permite un procedimiento para la deposición de películas delgadas uniformes, semitransparentes o transparentes, de óxidos metálicos sobre núcleos de espesor uniforme, espesor que puede ajustarse basándose en la relación másica del material del sustrato orgánico al óxido metálico (masa de material precursor de óxido metálico), permitiendo la preparación de películas delgadas de óxidos metálicos de una variedad de espesores dependiendo del efecto deseado sin precipitación del óxido metálico. Cuando la capa de óxido metálico se elabora con deposición en fase líquida, y se aplica calentamiento convencional, la energía se transfiere desde la superficie de la mezcla inorgánica en masa y finalmente hasta el material de sustrato. Con el tratamiento con microondas, la energía se enfoca sobre el material de sustrato debido a la mejor absorbancia de la energía de microondas por el sustrato que por la mezcla en masa. Esto hará al sustrato el centro de reacción, lo que permite que la reacción tenga lugar con una probabilidad superior en la superficie del sustrato. La reacción en la superficie da como resultado una mejor adhesión de la capa de revestimiento y significativamente menos precipitación en masa. La buena adhesión superficial, el fácil ajuste de las condiciones de reacción para cambiar el espesor o la composición del revestimiento, así como la mínima deposición en el medio en masa, son ventajas significativas de esta invención.
30
35
40

De acuerdo con esto, un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para usar la deposición por microondas de capas de óxido metálico sobre un sustrato orgánico según se define posteriormente en la presente memoria. El material orgánico revestido puede exhibir un efecto óptico goniocromático. O de otro modo, el material orgánico puede disolverse para dar un óxido metálico u óxidos metálicos mixtos libres que exhiben un efecto óptico goniocromático.
45

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un material orgánico revestido con óxido metálico usando deposición por microondas de un óxido u óxidos metálicos a partir de una solución acuosa de eliminador de flúor sobre un sustrato orgánico, y la preparación de un óxido u óxidos metálicos al retirar dicho sustrato orgánico al disolverlo con un disolvente adecuado.
50

El procedimiento de la presente invención para la preparación de un material orgánico que comprende un sustrato orgánico y al menos una capa dieléctrica que consiste en uno o más óxidos de un metal seleccionado de los grupos 3 a 15 de la tabla periódica, comprende las etapas de:
55

(a) suspender el sustrato orgánico en una solución acuosa de eliminador de flúor;

(b) añadir una solución acuosa de uno o más complejos metálicos que contienen flúor que son los precursores del revestimiento de óxido metálico deseado; y

5 (c) someter dicha suspensión a radiación de microondas para depositar el óxido metálico sobre dicho sustrato orgánico, en donde las etapas (b) y (c) pueden repetirse opcionalmente usando diferentes complejos metálicos que contienen flúor para producir una o más capas de óxido metálico.

Estas capas pueden alterar las propiedades ópticas goniocromáticas debido a sus diferentes índices de refracción, o afectar a otras propiedades, tales como catalizando la formación de ciertas morfologías o suprimiendo la fotoactividad.

10 Preferiblemente, el complejo metálico que contiene flúor se añade continuamente a la suspensión de sustrato orgánico en la solución de eliminador de flúor.

El sustrato orgánico puede ser cualquier material polimérico u otro orgánico que no se deforme y se descomponga a la temperatura de procesamiento.

15 Sustratos orgánicos adecuados para el uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, policarbonato, poliamida, polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), resinas epoxídicas, ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno), matrices poliolefinicas y similares.

20 Si el material orgánico se emplea como núcleo de pigmentos de efecto, tiene una estructura de caras planas y paralelas (lameliforme) (escama). Las escamas tienen un espesor de 20 a 2000 nm, especialmente de 200 a 800 nm. Se prefiere actualmente que el diámetro de las escamas esté en un intervalo preferido de aproximadamente 1-60 μm con un intervalo más preferido de aproximadamente 5-40 μm . Así, la relación de longitud a anchura de las escamas de la presente invención está en un intervalo preferido de aproximadamente 2,5 a 625 con un intervalo más preferido de aproximadamente 50 a 250.

25 Generalmente, el sustrato orgánico se suspende en la solución acuosa de un eliminador de flúor a través de remoción u otras formas de agitación. En caso de que el sustrato orgánico no sea dispersable, p. ej. una hoja o tela no tejida, puede ponerse en una solución o suspensión removida del eliminador de flúor e irradiarse con microondas mientras se añade una cantidad de una solución de complejo metálico que contiene flúor.

30 El eliminador de flúor es preferiblemente cualquier compuesto que pueda eliminar iones flúor en solución acuosa, tal como ácido bórico, un borato de metal alcalino tal como borato sódico, borato amónico, anhídrido de boro o monóxido de boro, de forma particularmente preferible ácido bórico. En una realización de la invención, se usa ácido bórico. La concentración de la solución de ácido bórico es al menos la que se requiere para eliminar ion fluoruro durante la deposición del revestimiento de óxido metálico sobre el material orgánico. En una realización, se usa un exceso de ácido bórico ya que puede retirarse al lavar con agua. Típicamente, el ácido bórico se usa en el intervalo de aproximadamente 0,01•1,5 M, preferiblemente aproximadamente 0,08•0,8 M, basado en la cantidad total de solución acuosa. La temperatura de la solución de ácido bórico está entre el punto de congelación y el punto de ebullición del medio circulante sin la aplicación de presión. El procedimiento puede llevarse a cabo convenientemente entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 95°C. Con un recipiente equipado con un regulador de contrapresión, la temperatura también puede fijarse por encima del punto de ebullición del medio circulante cuando se fija apropiadamente la presión dentro del recipiente de reacción.

40 Los óxidos de elementos de los grupos 3 a 15 de la tabla periódica se depositan sobre el sustrato orgánico en el procedimiento de la presente invención al añadir una solución de un complejo metálico que contiene flúor que es un precursor del óxido metálico deseado y aplicar energía de microondas. Generalmente, la solución acuosa se añade continuamente al sustrato orgánico suspendido a fin de limitar la precipitación del óxido metálico de otro modo distinto a la deposición sobre el material orgánico. Los óxidos metálicos que son adecuados para revestir el material de sustrato y capas subsiguientes de óxido metálico son muy conocidos en la técnica e incluyen TiO_2 , ZrO_2 , CoO , SiO_2 , SnO_2 , GeO_2 , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , PbTiO_3 o CuO o una mezcla de los mismos. Se da preferencia particular al dióxido de titanio. La solución de precursor que forma el óxido metálico deseado es preferiblemente una solución acuosa de uno o una combinación de los siguientes materiales:

(a) una sal de fluoruro metálico soluble,

(b) un complejo de fluoruro metálico soluble, o

50 (c) cualquier mezcla que forme dicha sal o complejo.

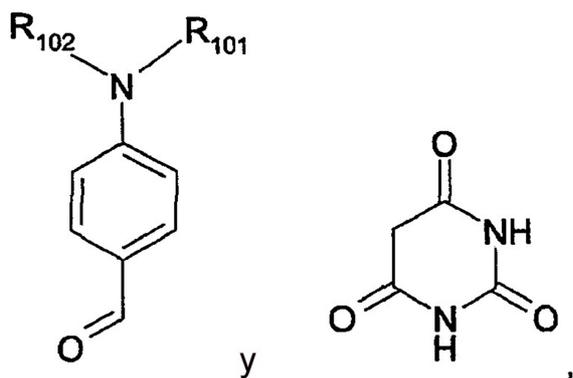
Ejemplos incluyen hexafluorotitanato amónico; un complejo preparado a partir de fluoruro amónico y cloruro de titanio o cloruro de titanio, fluoruro amónico y fluoruro de hidrógeno; hexafluoroestannato amónico; hexafluorosilicato amónico; pentafluorosilicato amónico; mezclas de cloruro de hierro(III), ácido fluorhídrico y fluoruro amónico; mezclas de cloruro de aluminio(III), ácido fluorhídrico y fluoruro amónico; hexafluorogermanato amónico; y una combinación de trihidrato de fluoruro de indio(III) y hexafluoroestannato amónico. En el último ejemplo, forma películas de óxido metálico que comprenden más de un elemento - películas de óxido de indio/estaño. La concentración del complejo metálico que contiene flúor no es crítica para el procedimiento y está dictada porque sea fácil de manejar debido a que la mezcla pueda irradiarse hasta que se obtenga el espesor deseado. Así, la concentración puede variar desde aproximadamente 0,01 M hasta una solución saturada. En una realización de la invención, se usa un intervalo de aproximadamente 0,2 M a aproximadamente 0,4 M, basado en la cantidad total de solución acuosa.

Para producir un efecto mixto de interferencia/absorción sobre el material orgánico, la capa de óxido metálico del material dieléctrico es preferiblemente un óxido coloreado (selectivamente absorbente, no gris o negro) u óxidos mixtos coloreados de los elementos de los grupos 5 a 12. La capa de óxido metálico más preferida comprende Fe₂O₃.

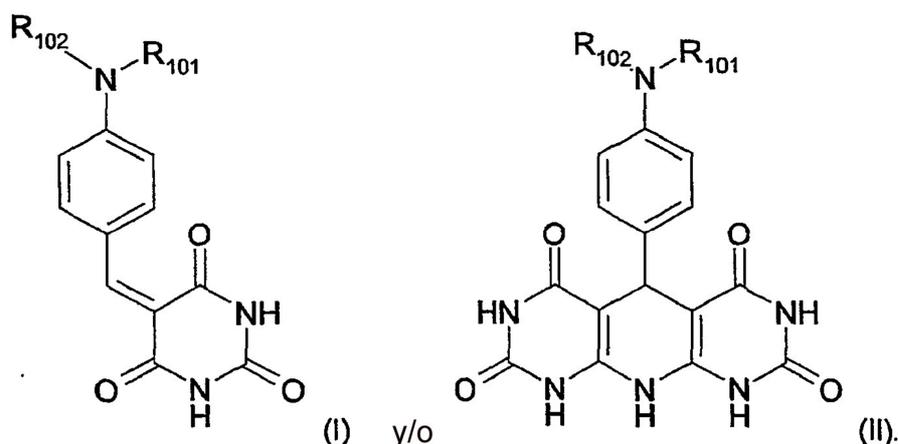
Puede producirse una capa de óxido metálico coloreada y/o escamas de óxido metálico coloreadas, cuando la deposición del óxido metálico se lleva a cabo en presencia de un pigmento orgánico. Pigmentos orgánicos adecuados se describen, por ejemplo, en W. Herbst y K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/Nueva York, 2ª edición completamente revisada, 1995, y se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en pigmentos azoicos, de azometina, metina, antraquinona, ftalocianina, perinona, perileno, dicetopirrololpirrol, tioíndigo, iminoisindolina, dioxazina, iminoisindolinona, quinacridona, flavantrona, indantrona, antrapirimidina y quinoftalona, o una mezcla o solución sólida de los mismos; especialmente un pigmento azoico, de dioxazina, perileno, dicetopirrololpirrol, quinacridona, ftalocianina, indantrona o iminoisindolinona, o una mezcla o solución sólida de los mismos.

Pigmentos notables útiles en la presente invención son los pigmentos descritos en el Color Index, incluyendo el grupo que consiste en C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 179, C.I. Pigment Red 170, C.I. Pigment Red 144, C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 255, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Brown 23, C.I. Pigment Yellow 109, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 147, C.I. Pigment Yellow 191.1, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Orange 61, C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Orange 48, C.I. Pigment Orange 49, C.I. Pigment Blue 15, C.I. Pigment Blue 60, C.I. Pigment Violet 23, C.I. Pigment Violet 37, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Green 7, y C.I. Pigment Green 36, o una mezcla o solución sólida de los mismos.

Otro pigmento preferido es el producto de condensación de



en donde R₁₀₁ y R₁₀₂ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-amilo, terc-amilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo. Preferiblemente, R₁₀₁ y R₁₀₂ son metilo. El producto de condensación es de la fórmula



Para producir un efecto de interferencia puro sobre el material orgánico, la capa de óxido metálico es preferiblemente un óxido sustancialmente incoloro de un elemento de los grupos 3 o 4.

5 El espesor del revestimiento de óxido metálico es el que produce un efecto óptico goniocromático a partir del material orgánico revestido o el óxido metálico libre después de que se retire el material orgánico. El espesor de la película variará dependiendo del sustrato de material orgánico y el efecto óptico goniocromático deseado. El espesor de las capas no es crítico de por sí y variará en general de 1 a 500 nm, preferiblemente de 10 a 300 nm. En una realización de la invención, las capas de óxido metálico tienen un espesor físico de al menos aproximadamente 150 nm, lo más preferiblemente aproximadamente 50 a 400 nm. Diferentes óxidos a diferentes espesores producen diferentes colores.

10 Para producir un óxido u óxidos metálicos con estructura de caras planas y paralelas al retirar el material orgánico con un disolvente adecuado, la capa de óxido u óxidos metálicos es preferiblemente un óxido u óxidos mixtos de un elemento de los grupos 3 a 12. Una capa de óxido metálico más preferida comprende Fe_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 . En dicha realización preferida, el sustrato orgánico es una lámina de PMMA o PMMA lameliforme, el complejo metálico que contiene flúor de la etapa (b) es hexafluorotitanato amónico, una sal de fluorosilicato amónico, o cloruro de hierro(III)/fluoruro amónico, y el procedimiento comprende además (d') la disolución del PMMA en un líquido orgánico, tal como tolueno o acetona, con lo que se producen escamas de TiO_2 , SiO_2 o Fe_2O_3 .

15 Las escamas de TiO_2 , SiO_2 o Fe_2O_3 obtenidas en la etapa (d') pueden procesarse hasta pigmentos de efecto y, por lo tanto, pueden suspenderse en una solución acuosa de un eliminador de flúor; a la que (f) se añade una solución acuosa de uno o más complejos metálicos que contienen flúor, que son los precursores del revestimiento de óxido metálico deseado.

20 Y (g) dicha suspensión se somete a radiación de microondas para depositar el óxido metálico sobre dicho material orgánico.

25 En una realización particularmente preferida, el óxido metálico en las etapas (b) y (f) es óxido de hierro y el complejo metálico que contiene flúor se selecciona del grupo de mezclas de cloruro de hierro(III), ácido fluorhídrico y fluoruro amónico, y el óxido metálico en la etapa (d) es dióxido de titanio y el complejo metálico que contiene flúor se selecciona del grupo que consiste en hexafluorotitanato amónico, un complejo preparado a partir de fluoruro amónico y cloruro de titanio o cloruro de titanio, fluoruro amónico y fluoruro de hidrógeno.

30 Los pigmentos de efecto, que comprenden diferentes capas de los óxido metálicos mencionados anteriormente, también pueden producirse mediante deposición por microondas de los óxidos metálicos sobre una lámina de PMMA o PMMA lameliforme y a continuación disolución del PMMA en un líquido orgánico, tal como tolueno o acetona.

35 En dicho método se proporciona un revestimiento de óxido metálico sobre la superficie del material orgánico. El revestimiento de óxido metálico se separa del material orgánico para producir una pluralidad de escamas de óxido metálico. El tamaño de las escamas se ajusta para la aplicación particular. La separación de las escamas del material orgánico puede efectuarse al sumergir el material orgánico revestido con óxido metálico en un líquido, que disuelve el material orgánico. Alternativamente, la superficie del material orgánico puede revestirse con una capa de liberación, tal como, por ejemplo, una solución de resina basada en disolvente, antes de que se revista con el óxido o los óxidos metálicos mediante deposición por microondas. En este caso, las escamas se separan del material orgánico mediante la disolución de la capa de liberación.

En una realización preferida de la presente invención, ambas caras de un portador de material orgánico, tal como poliésteres, poliolefinas u otros materiales comunes, se revisten mediante una técnica de revestimiento o impresión (preferiblemente rotogravado o flexografía) con una solución de resina basada en disolvente, tal como, por ejemplo materiales acrílicos, sistemas celulósicos, resinas vinílicas, etc. La banda revestida secada se reviste a continuación sobre ambas caras de la hoja con uno o más óxidos metálicos mediante deposición por microondas. Los revestimientos se arrastran del portador en un disolvente, tal como acetona. La operación de arrastre rompe la capa continua en partículas contenidas en una lechada. La lechada se somete a continuación a tratamiento sónico y centrifugación para retirar el disolvente y el revestimiento disuelto, dejando una torta de escamas de óxido metálico concentrado. A continuación la torta se deshace en un vehículo adecuado y se dimensiona adicionalmente mediante homogeneización, por ejemplo, remoción vigorosa, o tratamiento ultrasónico, en escamas de tamaño controlado para el uso en tintas, pinturas y revestimientos. Las escamas de óxido metálico, tales como escamas de óxido de aluminio, óxido de indio, óxido de titanio y óxido de hierro, producidas mediante este procedimiento se caracterizan por un tamaño de partícula de aproximadamente 1 a 100 micras y un espesor de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 nm. Las escamas tienen una superficie especular lisa y una alta relación de longitud a anchura.

Pueden usarse cualesquiera fuentes de microondas disponibles. Por otra parte, la frecuencia de las microondas, si la fuente es ajustable, puede afinarse para promover la deposición de óxido metálico sobre la superficie. Un horno de microondas actualmente preferido es un Panasonic NN-S542 modificado para el laboratorio, con una frecuencia de funcionamiento de 2.450 MHz y una potencia de salida de 1.300 W.

Una vez que se completa la adición de complejo metálico que contiene flúor y se alcanza el espesor deseado de la capa de óxido metálico, la suspensión puede filtrarse y lavarse con agua desionizada, secarse y, opcionalmente, calcinarse a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del material orgánico durante aproximadamente de 15 a 30 minutos, lo más preferiblemente bajo una atmósfera no oxidante.

Después del procedimiento de revestimiento, el sustrato orgánico puede disolverse con un disolvente a una temperatura igual o inferior al punto de ebullición del disolvente. Disolventes adecuados incluyen uno o una mezcla de acetona, tolueno, xileno, metanol, etanol, acetato de etilo, cloruro de metileno, cloroformo, éter dietílico y similares.

De ahí que en una realización preferida de la presente invención el sustrato orgánico sea una lámina de PMMA o PMMA lameliforme, el complejo metálico que contiene flúor de la etapa (b) sea hexafluorotitanato amónico, una sal de fluorosilicato amónico, o cloruro de hierro(III)/fluoruro amónico, y el procedimiento de la presente invención comprenda además (d') la disolución del PMMA en un líquido orgánico, tal como tolueno o acetona, con lo que se producen escamas de TiO_2 , SiO_2 o Fe_2O_3 .

Opcionalmente, el sustrato orgánico revestido con óxido metálico o el óxido o los óxidos metálicos de estructura de caras planas y paralelas pueden proveerse de una capa de óxido metálico adicional formada, por ejemplo, por TiO_2 , Fe_2O_3 , CoO , $CoTiO_3$, Cr_2O_3 , Fe_2TiO_5 , SiO_2 o un subóxido de silicio de la fórmula SiO_x , en la que x es menor de uno y preferiblemente aproximadamente 0,2. La capa de SiO_x puede formarse mediante métodos conocidos, por ejemplo, al descomponer térmicamente SiH_4 en presencia de los núcleos revestidos, en un reactor de lecho fluidizado.

El procedimiento de la invención es especialmente adecuado para producir un óxido u óxidos metálicos, es decir un óxido u óxidos mixtos de un elemento de los grupos 3 a 12, con estructura de caras planas y paralelas (escamas). Las escamas de óxido u óxidos metálicos, especialmente escamas de Fe_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 , pueden usarse como un sustrato para pigmentos de efecto.

De acuerdo con esto, en una realización preferida de la presente invención, (e') las escamas de TiO_2 , SiO_2 o Fe_2O_3 obtenidas en la etapa (d') se suspenden en una solución acuosa de un eliminador de flúor; (f) se añade una solución acuosa de uno o más complejos metálicos que contienen flúor que son los precursores del revestimiento de óxido metálico deseado; y (g') dicha suspensión se somete a radiación de microondas para depositar el óxido metálico sobre dicho material orgánico.

Las capas adicionales de los pigmentos de interferencia se depositan preferiblemente mediante deposición por microondas, pero parte de las capas también puede aplicarse mediante CVD (deposición química en fase de vapor) o mediante revestimiento químico en húmedo.

Los pigmentos de efecto son partículas o pigmentos inorgánicos con conformación de laminilla, metálicos o no metálicos (especialmente pigmentos de efecto o pigmentos de interferencia metálicos), es decir, pigmentos que, además de impartir color a un medio de aplicación, imparten propiedades adicionales, por ejemplo dependencia del color con el ángulo (iridiscencia), lustre (no brillo superficial) o textura. En los pigmentos de efecto metálicos, se produce una reflexión sustancialmente orientada en partículas de pigmento orientadas direccionalmente. En el caso de pigmentos de interferencia, el efecto que imparte color se debe al fenómeno de interferencia de luz en capas

delgadas altamente refractarias.

La fabricación de las escamas de óxido metálico se ilustra con más detalle sobre la base de escamas de óxido de hierro, especialmente escamas de Fe_2O_3 , pero no se limita a las mismas. Dichas escamas pueden usarse, por ejemplo, como agentes de nucleación, o como sustrato para pigmentos de efecto.

- 5 En dicha realización se proporciona un revestimiento de óxido de hierro sobre la superficie del material orgánico. La separación de las escamas de óxido de hierro del material orgánico puede efectuarse al sumergir el material orgánico revestido con óxido de hierro en un líquido, que disuelve el material orgánico.

10 Con detalle, pueden producirse escamas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) al añadir una solución de poli(metacrilato de metilo) en toluol/acetona a un tubo de vidrio que tiene un extremo sellado, conectar el tubo a un vacío de 20 torr y hacerlo girar horizontalmente, con lo que se forma un revestimiento de PMMA sobre la pared interior, separar por enjuague el PMMA con agua desionizada y recoger las escamas de PMMA mediante filtración.

15 A continuación, las escamas de PMMA se revisten con óxido de hierro mediante deposición por microondas usando $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{F}$ y ácido bórico. Las escamas de PMMA revestidas con óxido de hierro obtenidas se recogen mediante filtración y se secan en un horno de vacío. El PMMA se disuelve en tolueno al calentar y, después de la sedimentación, la filtración, el lavado y el secado, se obtienen escamas de óxido de hierro, que pueden usarse para producir pigmentos de efecto.

Los pigmentos de lustre goniocromáticos basados en laminillas de óxido de hierro revestidas de múltiples estratos comprenden al menos un conjunto de capas que comprende

- A) un revestimiento incoloro que tiene un índice de refracción $n \leq 1,8$, y
 20 B) un revestimiento incoloro que tiene un índice de refracción $\geq 2,0$.

El tamaño de las laminillas de óxido de hierro no es crítico de por sí y puede adaptarse a la aplicación particular pretendida. En general, las laminillas tienen diámetros mayores medios de aproximadamente 1 a 50 μm , preferiblemente de 5 a 20 μm . El espesor de las laminillas está generalmente dentro del intervalo de 10 a 500 nm.

25 El revestimiento incoloro de bajo índice de refracción (A) tiene un índice de refracción $n \leq 1,8$, preferiblemente $n \leq 1,6$. Ejemplos de tales materiales se dan posteriormente. Materiales particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, óxidos metálicos e hidratos de óxidos metálicos tales como óxido de silicio, hidrato de óxido de silicio, óxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio y mezclas de los mismos, dando preferencia al (hidrato de) óxido de silicio.

30 El espesor geométrico de la capa del revestimiento (A) está generalmente dentro del intervalo de 50 a 800 nm, preferiblemente dentro del intervalo de 100 a 600 nm. Puesto que la capa (A) determina esencialmente los colores de interferencia de los pigmentos, tiene un espesor de capa mínimo de aproximadamente 200 nm para pigmentos de lustre que tienen solo un conjunto de capas (A)+(B) y que exhiben unos colores prismáticos particularmente pronunciados, y de ahí que también se prefieran. Si está presente una pluralidad (p. ej., 2, 3 o 4) de conjuntos de capas (A)+(B), el espesor de capa de (A) está preferiblemente dentro del intervalo de 50 a 200 nm.

35 El revestimiento incoloro altamente refractario (B) tiene un índice de refracción $n \geq 2,0$, especialmente $n \geq 2,4$. Ejemplos de tales materiales se dan posteriormente. Materiales de capa (B) particularmente adecuados incluyen no solo sulfuros metálicos tales como sulfuro de zinc, sino especialmente óxidos metálicos e hidratos de óxidos metálicos, por ejemplo dióxido de titanio, hidrato de óxido de titanio, dióxido de zirconio, hidrato de óxido de zirconio, dióxido de estaño, hidrato de óxido de estaño, óxido de zinc, hidrato de óxido de zinc y mezclas de los mismos, dándose preferencia al dióxido de titanio y el hidrato de óxido de titanio y mezclas de los mismos con hasta
 40 aproximadamente 5% en peso de los otros óxidos metálicos, especialmente dióxido de estaño.

El revestimiento (B) tiene preferiblemente un espesor de capa menor que el revestimiento (A). Espesores geométricos de capa preferidos para el revestimiento (B) varían de aproximadamente 5 a 50 nm, especialmente de 10 a 40 nm.

45 El revestimiento (B), que se prefiere de acuerdo con la presente invención, consiste esencialmente en dióxido de titanio.

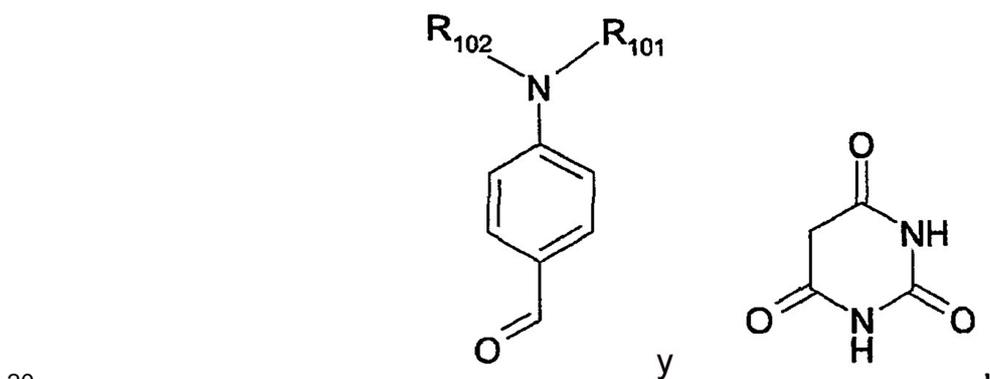
En dicha realización, todas las capas de los pigmentos de interferencia se depositan preferiblemente mediante deposición por microondas, pero parte de las capas también pueden aplicarse mediante CVD (deposición química en fase de vapor) o mediante revestimiento químico en húmedo.

Esta invención se refiere además a la producción de estos pigmentos de lustre y su uso para colorear revestimientos, tintas, incluyendo tintas de impresión, plásticos, vidrios, productos cerámicos y preparaciones cosméticas decorativas.

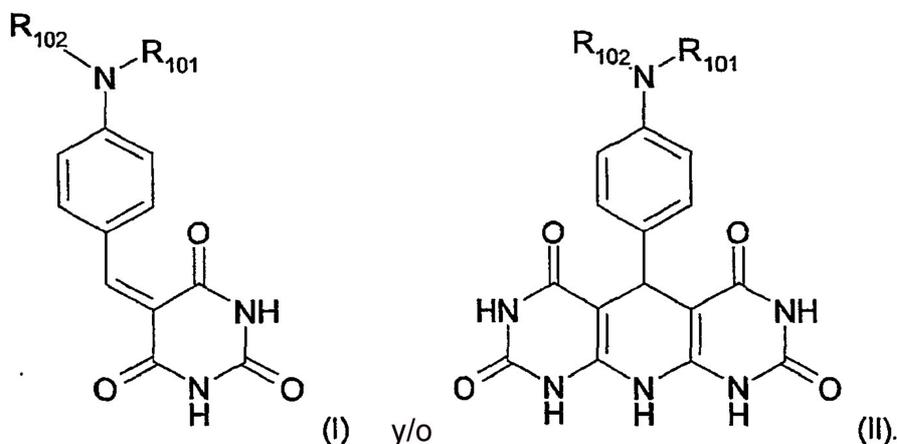
5 De un modo análogo, pueden obtenerse escamas de óxido de zinc (ZnO, reflector UV, eliminador de ácidos, agente blanqueador fluorescente), escamas de óxido de molibdeno (MoO₃, supresor de humo, piroretardante), escamas de óxido de antimonio (Sb₂O₃, supresor de humo, piroretardante), escamas de óxido de indio (In₂O₃) impurificadas con óxido de estaño (SnO₂), escamas de óxido de titanio y óxido de silicio. Las escamas de óxido de indio impurificadas con óxido de estaño, típicamente 90% en peso de In₂O₃ y 10% en peso de SnO₂ pueden usarse, por ejemplo, como antiestáticos.

10 Las escamas de óxido de silicio pueden usarse, por ejemplo, para mejorar la resistencia a arañazos de revestimientos y plásticos, como un agente antibloqueo para plásticos, para el refuerzo mecánico de plásticos y para mejorar las propiedades de barrera a los gases. Si las escamas de SiO₂ se cargan con materiales donados, como por ejemplo óxido de indio con estaño donado, según se describe, por ejemplo en el ejemplo 5 de WO02/31060, pueden obtenerse escamas de SiO₂ con alta absorbencia IR. Si las escamas de SiO₂ se cargan con SnO₂, Sb₂O₃/SnO₂, In₂O₃ o In₂O₃/SnO₂, pueden obtenerse escamas de SiO₂ con alto poder reflectante IR (cfr. US-B-4.548.836).

Pueden producirse escamas de SiO₂ coloreadas, cuando la deposición del óxido de silicio se lleva a cabo en presencia de un pigmento orgánico. Pigmentos orgánicos adecuados se han descrito anteriormente. En una realización particularmente preferida de la presente invención, el pigmento es el producto de condensación de



25 en donde R₁₀₁ y R₁₀₂ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-amilo, terc-amilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo. Preferiblemente, R₁₀₁ y R₁₀₂ son metilo. El producto de condensación es de fórmula



El producto de condensación de dialquilaminobenzaldehído y ácido barbitúrico mejora el crecimiento de plantas en invernaderos, cuando se incorpora en la película de polímero termoplástico que cubre el invernadero. La

incorporación del producto de condensación puede prolongar significativamente la vida útil de la película de polímero.

5 Las escamas de SiO₂ tienen generalmente una longitud de 2 μm a 5 mm, una anchura de 2 μm a 2 mm y un espesor de 10 nm a 500 nm, y una relación de longitud a espesor de al menos 2:1 y dos caras sustancialmente paralelas, la distancia entre las cuales es el eje más corto del núcleo, y pueden usarse para producir pigmentos de efecto.

10 Pigmentos de interferencia preferidos basados en escamas de SiO₂ comprenden (a) un óxido metálico de alto índice de refracción, tal como Fe₂O₃ o TiO₂, y (b) un óxido metálico de bajo índice de refracción, tal como SiO₂, en donde la diferencia de los índices de refracción es al menos 0,1: TiO₂ (sustrato: óxido de silicio; capa: TiO₂), (SnO₂)TiO₂, Fe₂O₃, Sn(Sb)O₂, Fe₂O₃•TiO₂ (sustrato: capa mixta de óxido de silicio de Fe₂O₃ y TiO₂). TiO₂/Fe₂O₃ (sustrato: óxido de silicio; primera capa: TiO₂; segunda capa: Fe₂O₃). En general, el espesor de la capa varía de 1 a 1000 nm, preferiblemente de 1 a 300 nm.

Otra realización particularmente preferida se refiere a pigmentos de interferencia que contienen al menos tres capas alternas de índice de refracción alto y bajo, tales como, por ejemplo, TiO₂/SiO₂/TiO₂, (SnO₂)TiO₂/SiO₂/TiO₂, TiO₂/SiO₂/TiO₂/SiO₂/TiO₂ o TiO₂/SiO₂/Fe₂O₃.

15 Preferiblemente, la estructura de las capas es como sigue:

(A) un revestimiento que tiene un índice de refracción > 1,65,

(B) un revestimiento que tiene un índice de refracción ≤ 1,65,

(C) un revestimiento que tiene un índice de refracción > 1,65, y

(D) opcionalmente una capa protectora externa.

20 Ejemplos de un material dieléctrico que tiene un índice de refracción "alto", es decir un índice de refracción mayor de aproximadamente 1,65, preferiblemente mayor de aproximadamente 2,0, lo más preferiblemente mayor de aproximadamente 2,2, son sulfuro de zinc (ZnS), óxido de zinc (ZnO), óxido de zirconio (ZrO₂), dióxido de titanio (TiO₂), carbono, óxido de indio (In₂O₃), óxido de indio y estaño (ITO), pentóxido de tántalo (Ta₂O₅), óxido de cromo (Cr₂O₃), óxido de cerio (CeO₂), óxido de itrio (Y₂O₃), óxido de europio (Eu₂O₃), óxidos de hierro tales como óxido de hierro (II)/hierro(III) (Fe₃O₄) y óxido de hierro(III) (Fe₂O₃), nitruro de hafnio (HfN), carburo de hafnio (HfC), óxido de hafnio (HfO₂), óxido de lantano (La₂O₃), óxido de magnesio (MgO), óxido de neodimio (Nd₂O₃), óxido de praseodimio (Pr₆O₁₁), óxido de samario (Sm₂O₃), trióxido de antimonio (Sb₂O₃), monóxidos de silicio (SiO), trióxido de selenio (Se₂O₃), óxido de estaño (SnO₂), trióxido de wolframio (WO₃) o combinaciones de los mismos. El material dieléctrico es preferiblemente un óxido metálico, siendo posible que el óxido metálico sea un solo óxido o una mezcla de óxidos, con o sin propiedades absorbentes, por ejemplo, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₂O₃ o ZnO, prefiriéndose especialmente el TiO₂.

35 Ejemplos no limitativos de materiales dieléctricos de bajo índice adecuados que pueden usarse incluyen dióxido de silicio (SiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃), y fluoruros metálicos tales como fluoruro de magnesio (MgF₂), fluoruro de aluminio (AlF₃), fluoruro de cerio (CeF₃), fluoruro de lantano (LaF₃), fluoruros de sodio y aluminio (p. ej., Na₃AlF₆ o Na₅Al₃F₁₄), fluoruro de neodimio (NdF₃), fluoruro de samario (SmF₃), fluoruro de bario (BaF₂), fluoruro cálcico (CaF₂), fluoruro de litio (LiF), combinaciones de los mismos o cualquier otro material de bajo índice que tenga un índice de refracción de aproximadamente 1,65 o menos. Por ejemplo, pueden utilizarse monómeros y polímeros orgánicos como materiales de bajo índice, incluyendo dienos o alquenos tales como acrilatos (p. ej., metacrilato), polímeros de perfluoroalquenos, politetrafluoroetileno (TEFLON), polímeros de etileno-propileno fluorados (FEP), parileno, p-xileno, combinaciones de los mismos, y similares. Adicionalmente, los materiales precedentes incluyen capas de acrilato transparentes evaporadas, condensadas y reticuladas, que pueden depositarse mediante métodos descritos en la Pat. de EE. UU. 5.877.895, cuya divulgación se incorpora en la presente memoria mediante referencia.

45 El espesor de las capas individuales de índice de refracción alto y bajo sobre el sustrato de base es esencial para las propiedades ópticas del pigmento. El espesor de las capas individuales, especialmente capas de óxido metálico, depende del campo de uso y es generalmente de 10 a 1000 nm, preferiblemente de 15 a 800 nm, en particular de 20 a 600 nm.

El espesor de la capa (A) es de 10 a 550 nm, preferiblemente de 15 a 400 nm y, en particular, de 20 a 350 nm. El espesor de la capa (B) es de 10 a 1000 nm, preferiblemente de 20 a 800 nm y, en particular, de 30 a 600 nm. El espesor de la capa (C) es de 10 a 550 nm, preferiblemente de 15 a 400 nm y, en particular, de 20 a 350 nm.

50 Materiales particularmente adecuados para la capa (A) son óxidos metálicos, o mezclas de óxidos metálicos, tales como TiO₂, Fe₂O₃, Sn(Sb)O₂, SnO₂, subóxidos de titanio (especies de titanio reducidas que tienen estados de

oxidación de 2 a <4) y también mezclas o fases mixtas de estos compuestos entre sí o con otros óxidos metálicos.

Materiales particularmente adecuados para la capa (B) son óxidos metálicos o los correspondientes hidratos de óxido, tales como SiO₂.

5 Materiales particularmente adecuados para la capa (C) son óxidos metálicos incoloros o coloreados, tales como TiO₂, Fe₂O₃, Sn(Sb)O₂, SnO₂, subóxidos de titanio (especies de titanio reducidas que tienen estados de oxidación de 2 a <4), y también mezclas o fases mixtas de estos compuestos entre sí o con otros óxidos metálicos. Las capas de TiO₂ pueden contener adicionalmente un material absorbente, tal como carbono, colorantes selectivamente absorbentes, cationes metálicos selectivamente absorbentes, pueden revestirse con un material absorbente o pueden reducirse parcialmente.

10 Capas intermedias de materiales absorbentes o no absorbentes pueden estar presentes entre las capas (A), (B), (C) y (D). El espesor de las capas intermedias es de 1 a 50 nm, preferiblemente de 1 a 40 nm y, en particular, de 1 a 30 nm.

En esta realización, pigmentos de interferencia preferidos tienen la siguiente estructura de capas:

SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂
SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃
SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	(Sn,Sb)O ₂
SiO ₂	(Sn,Sb)O ₂	SiO ₂	TiO ₂
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	(Sn,Sb)O ₂
SiO ₂	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃
SiO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
SiO ₂	subóxidos de TiO	SiO ₂	subóxidos de TiO
SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂
SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂

15 En dicha realización, todas las capas de los pigmentos de interferencia se depositan preferiblemente mediante deposición por microondas, pero parte de las capas también pueden aplicarse mediante CVD (deposición química en fase de vapor) o mediante revestimiento químico en húmedo:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
SiO ₂	Fe ₂ TiO ₅	SiO ₂	TiO ₂
SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ /TiO ₂
SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	MoS ₂
SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂ + Azul de Prusia

Las capas de óxido metálico pueden aplicarse por medio de descomposición oxidativa en fase gaseosa de carbonilos metálicos (p. ej. pentacarbonilo de hierro, hexacarbonilo de cromo; EP-A-45 851), por medio de descomposición hidrolítica en fase gaseosa de alcoholatos metálicos (p. ej. tetra-n- e -iso-propanolato de titanio y zirconio; DE-A-41 40 900) o de haluros metálicos (p. ej. tetracloruro de titanio; EP-A-338 428), por medio de descomposición oxidativa de compuestos de organilestaño (especialmente compuestos de alquilestaño tales como tetrabutilestaño y tetrametilestaño; DE-A-44 03 678) o por medio de la hidrólisis en fase gaseosa de compuestos de organilsilicio (especialmente di-terc-butoxiacetoxisilano) descrita en EP-A-668 329, siendo posible que la operación de revestimiento se lleve a cabo en un reactor de lecho fluidizado (EP-A-045 851 y EP-A-106 235). Las capas de óxidos de los metales zirconio, titanio, hierro y zinc, hidratos de óxidos de esos metales, titanatos de hierro, subóxidos de titanio o mezclas de los mismos pueden aplicarse mediante precipitación mediante un método químico en húmedo, siendo posible, cuando sea apropiado, que los óxidos metálicos se reduzcan. En el caso del revestimiento químico en húmedo, pueden usarse los métodos de revestimiento químicos en húmedo desarrollados para la producción de pigmentos perlescentes; estos se describen, por ejemplo, en DE-A-14 67 468, DE-A-19 59 988, DE-A-20 09 566, DE-A-22 14 545, DE-A-22 15 191, DE-A-22 44 298, DE-A-23 13 331, DE-A-25 22 572, DE-A-31 37 808, DE-A-31 37 809, DE-A-31 51 343, DE-A-31 51 354, DE-A-31 51 355, DE-A-32 11 602 y DE-A-32 35 017, DE 195 99 88, EP-A-892832, EP-A-753545, EP-A-1213330, WO93/08237, WO98/53001, WO98/12266, WO98/38254, WO99/20695, WO00/42111 y W003/6558.

El óxido metálico de alto índice de refracción es preferiblemente TiO_2 y/u óxido de hierro, y el óxido metálico de bajo índice de refracción es preferiblemente SiO_2 . Las capas de TiO_2 pueden estar en la modificación de rutilo o anatasa, en donde se prefiere la modificación de rutilo. Las capas de TiO_2 también pueden reducirse por medios conocidos, por ejemplo amoníaco, hidrógeno, vapor de hidrocarburo o sus mezclas, o polvos metálicos, según se describe en EP-A-735.114, DE-A-3433657, DE-A-4125134, EP-A-332071, EPA- 707.050 o WO93/19131.

En una realización preferida adicional, la presente invención se refiere a escamas de dióxido de titanio así como a los pigmentos de efecto sobre la base del dióxido de titanio lameliforme. Estas laminillas de dióxido de titanio tienen un espesor de entre 10 nm y 500 nm, preferiblemente entre 40 y 150 nm. La extensión en las otras dos dimensiones está entre 2 y 200 μm y en particular entre 5 y 50 μm . Las escamas de dióxido de titanio pueden usarse para el refuerzo mecánico, para mejorar la resistencia a los arañazos y las propiedades de barrera para los gases y, en la modificación de rutilo, pueden usarse, por ejemplo, como reflectores UV. Las escamas de dióxido de titanio fotoactivas en la modificación de anatasa (generadores de radicales) pueden usarse, por ejemplo, como aditivo biodegradable y como aditivo regulador de la polimerización.

Los pigmentos de efecto basados en dióxido de titanio lameliforme tienen una estructura de múltiples capas, en la que, sobre un núcleo de dióxido de titanio con conformación de laminilla, sigue una capa de otro óxido metálico o hidrato de óxido metálico. Ejemplos de otros óxidos metálicos o hidratos de óxido metálico que se aplican al dióxido de titanio son Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$, Cr_2O_3 , CuO , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , $BiVO_4$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$ y también óxido de estaño impurificado con antimonio, impurificado con flúor o impurificado con indio. En una realización particular del nuevo pigmento, sobre la 1ª capa de otro óxido metálico o hidrato de óxido metálico está presente adicionalmente una 2ª capa de un óxido metálico o hidrato de óxido metálico adicional. Este óxido metálico o hidrato de óxido metálico adicional es óxido de aluminio o hidrato de óxido de aluminio, dióxido de silicio o hidrato de dióxido de silicio, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$, ZrO_2 , Cr_2O_3 así como óxido de estaño impurificado con antimonio, impurificado con flúor o impurificado con indio.

La capa de otro óxido metálico que se aplica a las laminillas de dióxido de titanio tiene un espesor de 5 a 300 nm, preferiblemente entre 5 y 150 nm.

El revestimiento de las laminillas de dióxido de titanio, después del secado intermedio, puede llevarse a cabo con óxidos metálicos o hidratos de óxidos metálicos, por ejemplo, en un reactor de lecho fluidizado por medio de revestimiento en fase gaseosa, siendo posible, por ejemplo, usar los procedimientos para la preparación de pigmentos de lustre perlados propuestos en EP-A-045851 y EP-A-106235, mediante métodos químicos en húmedo convencionales, o mediante deposición por microondas.

Aunque se prefiere que todas las capas de óxido metálico se depositen usando radiación por microondas, parte de los óxidos metálicos puede depositarse mediante métodos químicos en húmedo convencionales.

Cuando se revisten con hematita (Fe_2O_3), los materiales de partida pueden ser bien sales de hierro(III), según se describe, por ejemplo, en US-B-3.987.828 y US-B-3.087.829, o sales de hierro(II), según se describe en US-B-3.874.890, oxidándose el revestimiento de hidróxido de hierro(II) inicialmente formado hasta hidrato de óxido de hierro(III). Sales de hierro(III) se usan preferiblemente como materiales de partida.

El revestimiento con magnetita (Fe_3O_4) se lleva a cabo mediante la hidrólisis de una solución de sal de hierro(II), por ejemplo, sulfato de hierro(II), a un pH de 8,0 en presencia de nitrato potásico. Los ejemplos de precipitación particulares se describen en EPA-659843.

Para una mejor adhesión de las capas de óxido de hierro a las laminillas de dióxido de titanio, es conveniente aplicar una capa delgada de óxido en primer lugar.

Otro óxido metálico que se deposita preferiblemente sobre las laminillas de dióxido de titanio es óxido de cromo. La deposición puede efectuarse fácilmente por medio de hidrólisis térmica, que se produce en la volatilización de amoníaco a partir de una solución acuosa de un derivado de hexaminocromo(III), o mediante la hidrólisis térmica de una solución de sal de cromo que está tamponada con bórax. El revestimiento con óxido de cromo se describe en US-B-3.087.828 y US-B-3.087.829.

Los pigmentos no tienen que calcinarse en todos los casos. Para ciertas aplicaciones es suficiente el secado a temperaturas de 110 °C. Si el pigmento se calcina, se fijan temperaturas entre 400°C y 1000°C, estando el intervalo preferido entre 400°C y 700°C.

Adicionalmente, es posible someter los pigmentos a un posrevestimiento o postratamiento que incrementa adicionalmente la estabilidad a la luz, la resistencia a la intemperie y la estabilidad química o facilita el manejo del pigmento, especialmente su incorporación en diferentes medios. Ejemplos de técnicas de posrevestimiento adecuadas son las descritas, por ejemplo, en DE-C 22 15 191, DE-A 31 51 354, DE-A 32 35 017 o DE-A 33 34 598. Debido al hecho de que las propiedades de los nuevos pigmentos ya son muy buenas sin estas medidas adicionales, estas sustancias adicionalmente aplicadas opcionales constituyen solo de aproximadamente 0 a 5% en peso, en particular de aproximadamente 0 a 3% en peso, de todo el pigmento.

Los pigmentos de efecto formados de acuerdo con la presente invención pueden someterse además a un postratamiento (modificación superficial) usando cualquier método convencionalmente conocidos para mejorar la alterabilidad a la intemperie, la dispersibilidad y/o la estabilidad al agua de un pigmento. El material orgánico revestido de la presente invención es adecuado para el uso en aplicaciones que requieren cualidades decorativas tales como para gafas de sol, cosméticos (lápices de labios, coloretes, mascarillas, barnices de uñas y champús capilares), decoración textil mediante impresión por estarcido, tintas, pinturas y plásticos.

El siguiente ejemplo sólo tiene propósitos ilustrativos y no debe considerarse que limite el alcance de esta invención de ningún modo.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un trozo de hoja de policarbonato de 1,5 cm x 1,5 cm se enjuaga con etanol y agua desionizada, respectivamente. A continuación se sumerge en 11 ml de solución acuosa de ácido bórico (0,2 M, 2,2 mmol). En primer lugar, se añade 1 ml de solución de hexafluoroestannato amónico (0,1 M, 0,1 mmol) y se lleva a cabo una reacción en un horno de microondas durante 1 minuto a nivel de potencia 1. La mezcla se deja reposar durante 30 minutos para enfriar. En segundo lugar, se añaden 10 ml de solución de hexafluorotitanato amónico (0,1 M, 1 mmol) y el tratamiento con microondas (1 minuto a nivel de potencia 1) se repite 5 veces a intervalos de 10 minutos. La hoja de policarbonato se retira de la mezcla de reacción y se enjuaga con agua y etanol.

Ejemplo 2

a) 2 ml de solución en tolueno de poli(metacrilato de metilo) (1,2% en peso) y 2 ml de acetona se añaden a un tubo de vidrio que tiene un extremo sellado. El tubo tiene un diámetro de 6,0 cm y una longitud de 28,0 cm. Al conectar el tubo a un vacío de 20 torr y hacerlo girar horizontalmente durante 30 minutos, un revestimiento de PMMA se forma sobre la pared interior. Se usan 10 ml de agua desionizada para eliminar por enjuague el PMMA. Las escamas de PMMA se recogen mediante filtración.

b) A 0,1 g de escamas de poli(metacrilato de metilo) elaboradas con el método del Ejemplo 2a) se añaden 50 ml de agua desionizada. La mezcla se somete a sonicación durante 20 minutos y se transfiere a un vaso de precipitados de Teflon. A la mezcla removida se añaden 10 ml de solución acuosa 0,4 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{F}$ y 10 ml de ácido bórico 0,8 M simultáneamente a 0,2 ml/min. La suspensión de color bronce resultante se remueve durante otras dos horas y a continuación se trata con irradiación de microondas durante 10 minutos. Se recogen 0,4 g de polvos mediante filtración y se secan en un horno de vacío durante 12 h.

Ejemplo 3

0,3 g del producto del Ejemplo 2b) se sumergen en 10 ml de tolueno y se calientan hasta 60°C durante 5 minutos. Las escamas de Fe_2O_3 obtenidas se sedimentan durante tres horas, a continuación se filtran y se enjuagan con acetona. Las escamas de Fe_2O_3 exhiben un color rojo/amarillento.

Ejemplo 4

5 A 0,1 g de escamas de poli(metacrilato de metilo) elaboradas con el método del Ejemplo 2b) se añaden 50 ml de agua desionizada. La mezcla se somete a sonicación durante 20 minutos y se transfiere a un vaso de precipitados de Teflon. Se añaden a la mezcla removida 5 ml de solución acuosa 0,4 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{F}$ y 5 ml de solución
10 acuosa de ácido bórico 0,8 M simultáneamente a 0,2 ml/min. Con irradiación con microondas la temperatura se eleva hasta 50°C y se mantiene durante 30 minutos. A continuación, se añaden simultáneamente 5 ml de hexafluorotitanato amónico 0,4 M y 5 ml de solución acuosa de ácido bórico 0,8 M a 0,4 ml/min. Después de otros 30 minutos de irradiación con microondas, la mezcla de reacción se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El procedimiento de revestimiento de óxido de hierro con 5 ml de solución acuosa 0,4 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{F}$ y 5 ml de
15 solución acuosa de ácido bórico 0,8 M se repite. Se recogen 0,5 g de polvos mediante filtración y se secan en un horno de vacío durante 12 h.

Ejemplo 5

0,4 g de las escamas del Ejemplo 4 se sumergen en 10 ml de tolueno y se calientan hasta 60°C durante 5 minutos. Las escamas de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtenidas se sedimentan durante tres horas, a continuación se filtran y se
15 enjuagan con acetona. Las escamas de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ exhiben un color verde/amarillento.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un material orgánico que comprende un sustrato orgánico y al menos una capa dieléctrica que consiste en uno o más óxidos de un metal seleccionado de los grupos 3 a 15 de la tabla periódica, que comprende las etapas de:
- 5 (a) suspender el sustrato orgánico en una solución acuosa de eliminador de flúor;
- (b) añadir una solución acuosa de uno o más complejos metálicos que contienen flúor que son los precursores del revestimiento de óxido metálico deseado; y
- (c) someter dicha suspensión a radiación de microondas para depositar el óxido metálico sobre dicho material orgánico, en donde las etapas (b) y (c) pueden repetirse opcionalmente usando diferentes complejos metálicos que contienen flúor para producir una o más capas de óxido metálico o un gradiente de concentración de 2 óxidos metálicos diferentes a través del espesor.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el eliminador de flúor se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico, un borato de metal alcalino, especialmente borato sódico, borato amónico, anhídrido de boro y monóxido de boro.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el complejo metálico que contiene flúor se selecciona del grupo que consiste en hexafluorotitanato amónico; hexafluoroestannato amónico; hexafluorosilicato amónico; mezclas de cloruro de hierro(III), ácido fluorhídrico y fluoruro amónico; mezclas de cloruro de aluminio(III), ácido fluorhídrico y fluoruro amónico; hexafluorogermanato amónico; mezclas de fluoruro de indio(III), ácido fluorhídrico y fluoruro amónico; y combinaciones de trihidrato de fluoruro de indio(III) y hexafluoroestannato amónico.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre el punto de congelación y el punto de ebullición del medio de reacción, especialmente entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 95°C.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido metálico es dióxido de titanio y el complejo metálico que contiene flúor se selecciona del grupo que consiste en hexafluorotitanato amónico, un complejo preparado a partir de fluoruro amónico y cloruro de titanio o cloruro de titanio, fluoruro amónico y fluoruro de hidrógeno, o el óxido metálico es óxido de hierro y el complejo metálico que contiene flúor se selecciona del grupo de mezclas de cloruro de hierro(III), ácido fluorhídrico y fluoruro amónico.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido metálico es dióxido de silicio y el complejo metálico que contiene flúor es hexafluorosilicato amónico o pentafluorosilicato amónico.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato orgánico se selecciona del grupo que consiste en policarbonato, poliamida, polietileno, poli(tereftalato de etileno), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), resinas epoxídicas, ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno), matrices poliolefinicas.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además las etapas de:
- (d) añadir una solución de uno o más complejos metálicos que contienen flúor que son los precursores del revestimiento de óxido metálico deseado que es diferente del revestimiento de óxido de la etapa (b); y
- 35 (e) someter dicha suspensión a radiación de microondas para depositar el óxido metálico sobre el sustrato orgánico revestido.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato orgánico es policarbonato y el complejo metálico que contiene flúor es hexafluorotitanato amónico o una sal de fluorosilicato amónico.
- 40 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el sustrato orgánico es policarbonato, el complejo metálico que contiene flúor de la etapa (b) es hexafluorotitanato amónico y el complejo metálico que contiene flúor de la etapa (d) es sal de fluorosilicato amónico.
- 45 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato orgánico es una lámina de PMMA o PMMA lameliforme, el complejo metálico que contiene flúor de la etapa (b) es hexafluorotitanato amónico, una sal de fluorosilicato amónico o cloruro de hierro(III)/fluoruro amónico, que comprende además (d') la disolución del PMMA en un líquido orgánico, tal como tolueno o acetona, con lo que se producen escamas de TiO₂, SiO₂ o Fe₂O₃.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que (e') las escamas de TiO_2 , SiO_2 o Fe_2O_3 obtenidas en la etapa

(d') se suspenden en una solución acuosa de un eliminador de flúor;

5 (f) se añade una solución acuosa de uno o más complejos metálicos que contienen flúor que son los precursores del revestimiento de óxido metálico deseado; y

(g') dicha suspensión se somete a radiación de microondas para depositar el óxido metálico sobre dicho material orgánico.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además las etapas de:

10 (f) añadir una solución de uno o más complejos metálicos que contienen flúor que son los precursores del revestimiento de óxido metálico deseado que es diferente del revestimiento de óxido de la etapa (d); y

(g) someter dicha suspensión a radiación de microondas para depositar el óxido metálico sobre el sustrato orgánico revestido.

15 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el óxido metálico en las etapas (b) y (f) es óxido de hierro y el complejo metálico que contiene flúor se selecciona del grupo de mezclas de cloruro de hierro(III), ácido fluorhídrico y fluoruro amónico, y el óxido metálico de la etapa (d) es dióxido de titanio y el complejo metálico que contiene flúor se selecciona del grupo que consiste en hexafluorotitanato amónico, un complejo preparado a partir de fluoruro amónico y cloruro de titanio o cloruro de titanio, fluoruro amónico y fluoruro de hidrógeno.

20 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que (e') las escamas de óxido metálico obtenidas en la etapa (d') son escamas de dióxido de titanio y la primera capa de óxido metálico se selecciona de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$, Cr_2O_3 , CuO , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , $BiVO_4$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$ y óxido de estaño-óxido de hierro impurificado con antimonio, impurificado con flúor o impurificado con indio, y una segunda capa de óxido metálico opcionalmente presente se selecciona de óxido de aluminio o hidrato de óxido de aluminio, dióxido de silicio o hidrato de dióxido de silicio, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$, TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 así como óxido de estaño impurificado con antimonio, impurificado con flúor o impurificado con indio; o (e') las escamas de óxido metálico obtenidas en la etapa (d') son escamas de dióxido de hierro y la primera capa de óxido metálico es un revestimiento incoloro que tiene un índice de refracción $n \leq 1,8$, tal como óxido de silicio, hidrato de óxido de silicio, óxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio y mezclas de los mismos, y una segunda capa de óxido metálico opcionalmente presente es un revestimiento incoloro que tiene un índice de refracción $\geq 2,0$, tal como dióxido de titanio, hidrato de óxido de titanio, dióxido de zirconio, hidrato de óxido de zirconio, dióxido de estaño, hidrato de óxido de estaño, óxido de zinc, hidrato de óxido de zinc y mezclas de los mismos.

25

30