

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 333**

51 Int. Cl.:

C09D 5/36 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2006 E 06734845 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **09.07.2008 EP 1940971**

54 Título: **Pigmento de efecto multicapa**

30 Prioridad:

12.02.2005 US 56560

10.02.2006 US 351417

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.01.2013

73 Titular/es:

BASF CATALYSTS LLC (100.0%)

100 Campus Drive

Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

FULLER, DANIEL, J. y

ZIMMERMANN, CURTIS, J.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 394 333 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

Pigmento de efecto multicapa

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

5 Los pigmentos de efecto, también conocidos como pigmentos perlados o nacarados, se basan en el uso de un sustrato laminar tal como mica o escama de vidrio que se ha recubierto con una capa de óxido metálico. Estos pigmentos exhiben brillo parecido a la perla como resultado de la reflexión y refracción de la luz, y dependiendo del espesor de la capa de óxido metálico, pueden exhibir también efectos de color por interferencia.

10 Los pigmentos de efecto de mica recubierta con dióxido de titanio y mica recubierta con óxido de hierro son los pigmentos de efecto que se encuentran más a menudo en una base comercial. Los pigmentos en que el óxido metálico se ha sobre-recubierto con otro material también son bien conocidos en la técnica.

15 Los pigmentos de efecto disponibles comercialmente que contienen solo un recubrimiento sencillo de un material de índice de refracción alto proporcionan solo dos interfases reflectantes entre materiales. Estas dos interfases (y reflejos) de material son, por lo tanto, solamente responsables de la reflectividad alcanzada desde la superficie de la plaqueta. Un porcentaje sustancial de la luz incidente se transmite así a través de la plaqueta y mientras que esto es necesario para crear la apariencia nacarada del pigmento, también disminuye otras propiedades deseables de los pigmentos de efecto tales como brillo, cromaticidad y poder de cubrición. Para contrarrestar esta consecuencia, la técnica o bien ha mezclado los pigmentos de efecto con otros pigmentos o añadido capas adicionales de materiales transparentes y/o de absorción selectiva en el pigmento de efecto.

20 Los ejemplos de la técnica anterior que describen pigmentos de efecto multi-recubiertos incluyen los documentos JP 7-246366, WO 98/53011, WO 98/53012 y Patente de EE.UU. núm. 4.434.010. Todas estas técnicas anteriores necesitan que cada capa recubierta posea un espesor óptico igual a un número entero múltiplo de un cuarto de la longitud de onda a la que se espera la interferencia. Dicha construcción de las llamadas láminas de cuarto de onda es una condición ampliamente aceptada e implementada en las industrias de película fina. Por esta limitación, una combinación de espesor de capa única es esencial para crear cada color individual de los colores de interferencia del espectro visible. El sustrato base es la única dimensión común para todas las composiciones que presentan diferentes colores de interferencia.

25 El documento WO 03/006558A describe pigmentos basados en escamas de vidrio con un recubrimiento de primera capa que tiene un índice de refracción $> 1,8$, un recubrimiento de segunda capa que tiene un índice de refracción $\leq 1,8$, y un recubrimiento de tercera capa que tiene un índice de refracción $> 1,8$.

30 El documento EP1281732A describe un pigmento de interferencia multicapa que comprende un sustrato de plaqueta de sílice recubierto de forma alternativa con dos o más capas de materiales transparentes que tienen un índice de refracción por encima de 1,8 y una o más capas con un índice de refracción de hasta 1,8, donde el espesor óptico del sustrato es igual al de las capas individuales.

35 Pfaff G. y Reynders P. "Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments" CHEMICAL REVIEWS, vol. 99, núm. 7, 1999, páginas 1963-1981, describe el uso de simulaciones informáticas relacionadas con pigmentos y sus limitaciones.

Se ha descubierto actualmente que la adherencia a la aproximación de lámina de cuarto de onda es innecesaria y productos adecuados, incluso con ganancias sustanciales en brillo, cromaticidad y poder de cubrición, pueden alcanzarse sin observar esta necesidad. Además, pueden realizarse otras numerosas ventajas.

40 El documento US2004/0139889A describe un pigmento de efecto multicapa que incluye un sustrato transparente, una capa de material de alto índice de refracción en el sustrato, y capas alternantes de materiales de bajo índice de refracción y de alto índice de refracción en la primera capa, siendo el número total de capas un número impar de al menos tres. El pigmento multi-capa resultante no es una lámina de cuarto de onda.

45 Por consiguiente, es el objeto de esta invención proporcionar un nuevo pigmento de efecto multicapa, que incluye tener brillo, cromaticidad y/o poder de cubrición mejorado respecto a otros pigmentos de efecto.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a pigmentos de efecto multicapa como se define por las reivindicaciones.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

50 De acuerdo con la presente invención, el pigmento de efecto es un producto multicapa compuesto de un sustrato transparente que tiene un número impar de capas sobre él y en que al menos una de las capas tiene un espesor óptico que es diferente del de todas las demás capas provocando que el pigmento no sea una lámina de cuarto de onda como se define por las reivindicaciones.

Cualquier plaqueta lisa y transparente encapsulable puede usarse como el sustrato en la presente invención. Ejemplos de plaquetas útiles incluyen mica, tanto natural como sintética, caolín, escamas de vidrio y similares. El sustrato no necesita ser totalmente transparente pero debería, preferiblemente, tener al menos aproximadamente 75% de transmisión. El tamaño del sustrato con forma de plaqueta no es crítico por sí mismo y puede adaptarse al uso particular. Generalmente, las partículas tienen las dimensiones principales más grandes promediando aproximadamente las 5-250 micras, preferiblemente 5-100 micras, y una relación de aspecto mayor que aproximadamente 5. Su área superficial libre específica (BET) es, en general, de aproximadamente 0,2 a 25 m²/g.

Las capas que encapsulan el sustrato alternan entre materiales de alto índice de refracción y materiales de bajo índice de refracción. Los materiales de alto índice de refracción incluyen aquellos con un índice de refracción de aproximadamente 2,00 a aproximadamente 3,10. Los materiales de bajo índice de refracción incluyen aquellos con un índice de refracción de aproximadamente 1,30 a aproximadamente 1,80. Los materiales de alto índice de refracción pueden ser dióxido de titanio anatasa o dióxido de titanio rutilo.

El CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63^a edición, presenta índices de refracción para estos materiales de alto índice de refracción como sigue.

Material	Índice de Refracción
TiO ₂ – anatasa	2,55
TiO ₂ – rutilo	2,90
Fe ₂ O ₃ – hematita	3,01
ZrO ₂	2,20
ZnO	2,03
ZnS	2,38
BiOCl	2,15

El material de bajo índice de refracción es dióxido de silicio.

El CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63^a edición, presenta índices de refracción para estos materiales de bajo índice de refracción como sigue.

Material	Índice de Refracción
SiO ₂ – amorfo	1,46
MgF ₂	1,39
Al ₂ O ₃	1,76
Polímeros	1,4 – 1,6 es típico

La frase “un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él” como se usa en este documento significa que el dióxido de titanio puede estar en contacto directo con el sustrato transparente o aditivos u otras capas pueden estar presentes entre el sustrato transparente y la capa de dióxido de titanio. Los aditivos incluyen directores de rutilo para dióxido de titanio tal como estaño. La frase “una capa de un material de bajo índice de refracción sobre dicha capa de dióxido de titanio” como se usa en este documento significa que el material de bajo índice de refracción puede estar en contacto directo con el dióxido de titanio o aditivos u otras capas pueden estar presentes entre el dióxido de titanio y el material de bajo índice de refracción. La frase “capa más externa de un material de alto índice de refracción situada sobre dicha capa de material de bajo índice de refracción” como se usa en este documento significa que la capa más externa de un material de alto índice de refracción puede estar en contacto directo con la capa de material de bajo índice de refracción o aditivos u otras capas pueden estar presentes.

Las capas individuales pueden aplicarse al sustrato y a cada una de las otras usando técnicas bien conocidas en la técnica. Cualquiera técnica dicha puede utilizarse. Una de las ventajas de la invención es que pueden usarse técnicas sol-gel para aplicar los recubrimientos. Dichas técnicas son bien conocidas y ampliamente practicadas para deposición en película fina, y son seguras, económicas y disponibles para una amplia variedad de formas y tamaños de partícula. Las técnicas de deposición por vapor químico que se han usado en alguna técnica anterior tienen una letanía de aspectos negativos que incluyen riesgos de seguridad, reactivos caros y limitaciones de infraestructura y tamaño de partícula del sustrato. Las técnicas de recubrimiento multicapa basadas en red monolítica también se han usado en la técnica anterior y sufren de las desventajas de que las partículas de pigmento se formen después de que los recubrimientos se apliquen y por lo tanto, tienen discontinuidades en las capas en los puntos de fractura. Las

partículas deben además estar clasificadas según el tamaño después de que se fracture el monolito, mientras que en la presente invención el tamaño de partícula puede predeterminarse antes del recubrimiento y puede ser constante.

5 Otra ventaja de la presente invención es que el sustrato y todas las capas tienen un grado apreciable de transparencia y por lo tanto, los pigmentos resultantes pueden mostrar una capacidad de reflexión dependiente del ángulo única que oscila de reflejando casi totalmente a esencialmente transmitiendo mientras el ángulo de visión se cambia. Muchos pigmentos multi-recubiertos en la técnica anterior usan escamas metálicas como sustratos y dichas capas metálicas no son capaces de transmitir luz y el pigmento resultante es, por lo tanto, totalmente opaco.

10 Porque el pigmento no es una lámina de cuarto de onda, la primera capa que es adyacente al sustrato puede darse a un espesor fijo y variando el espesor de las demás capas, es posible preparar todos los colores de interferencia deseados.

Mientras cualquier número impar de capas igual a o mayor que tres puede emplearse, se ha encontrado que están presentes ventajas sustanciales cuando hay tres capas y esto se prefiere por lo tanto.

15 Como se describe debajo, los espesores de cada una de las capas individuales aplicadas al sustrato se describen como los valores de espesor óptico. El espesor óptico es el producto del espesor físico o geométrico real (t) de la capa y el índice de refracción (n) del material de la capa. Mientras pueda ser posible medir el espesor físico de la capa depositada en el sustrato, el índice de refracción del material aplicado variará de los valores publicados dependiendo de la densidad y uniformidad de la capa depositada. Típicamente, los valores tabulados del índice de refracción se conocen bien aunque dichos valores se determinan a partir de una estructura uniforme y altamente
20 empaquetada y son casi siempre mayores que los valores de índice de refracción de las capas reales depositadas por medio de técnicas de esta invención. Por consiguiente, puede ser difícil obtener el color deseado aplicando sencillamente los materiales respectivos a un espesor físico prescrito de la capa en tanto que el índice de refracción puede variar ampliamente dependiendo de la densidad y uniformidad del recubrimiento. Sin embargo, el espesor óptico puede determinarse indirectamente midiendo las longitudes de onda a las que se dan las interferencias en la muestra y luego resolviendo para "nt" en las bien conocidas ecuaciones de interferencia constructiva y/o
25 interferencia destructiva. Las ecuaciones como se escriben debajo son solo para incidencia de luz en ángulo normal, en que el término coseno θ reduce a 1 y no necesita aparecer, en el interés de simplificar la presente exposición.

Ecuación de interferencia constructiva: $nt = m \lambda/4$ en donde $m =$ número entero impar

$n =$ índice de refracción del material de película

30 $t =$ espesor geométrico (físico) del material de película, en nanómetros

$\lambda =$ la longitud de onda de máxima reflexión, en nanómetros

$nt =$ espesor óptico del material de película, en nanómetros

Ecuación de interferencia destructiva: $nt = m \lambda/2$ en donde $m =$ cualquier número entero positivo

$\lambda =$ la longitud de onda de mínima reflexión, en nanómetros.

35 Midiendo la longitud de onda de interferencia λ a partir de muestras que tienen el color deseado después de cada deposición de capa, el espesor óptico de cada capa puede determinarse fácilmente. Es importante anotar que en esta invención, el espesor óptico de todas las capas no es el mismo y como tal, el pigmento de la presente invención no representa la típica lámina de cuarto de onda. Una capa que tiene el múltiplo de número entero apropiado para el coeficiente "m" en las ecuaciones se considera que posee el mismo espesor óptico que el caso $m = 1$, y por lo tanto,
40 la construcción de una pila de capas en que el número entero m se varía a una λ constante, se considera aún una lámina de cuarto de onda en base a su función. Esta práctica se evita, por lo tanto, en esta invención. Sorprendentemente, se ha encontrado que los pigmentos que no son láminas de cuarto de onda pueden dar colores deseados al contrario de lo que se consideró durante mucho tiempo en la técnica, que el espesor óptico de todas las capas tenía que ser igual.

45 El bajo índice de refracción es sílice, la capa de sílice tiene preferiblemente un espesor óptico en el intervalo de aproximadamente 30-120 nm, y más preferiblemente aproximadamente 60-120 nm. Esto minimiza el grado de recorrido de color dependiente del ángulo, que es inherente en las películas de sílice. Las capas de sílice que tienen un espesor óptico mayor que aproximadamente 180 nanómetros producen un intervalo más amplio de colores dependientes del ángulo que no siempre es deseable.

50 La primera capa en el sustrato y la capa más externa pueden ser iguales o diferentes, aunque son preferiblemente iguales, y son además preferiblemente dióxido de titanio. Se apreciará que donde la capa primera o más interna tiene un espesor óptico fijo y la capa de bajo índice de refracción tiene además un espesor óptico predeterminado, la capa más externa de alto índice de refracción controlará el color de interferencia como resultado de su espesor óptico. La combinación de sustrato/primer capa/segunda capa actúa así como una base universal desde la cual

pueden realizarse todos los colores de interferencia variando simplemente el espesor óptico de la tercera capa. El sustrato transparente tendrá una primera capa de dióxido de titanio sobre él, teniendo la primera capa un espesor óptico de aproximadamente 80 a 400 nm. El espesor óptico de la tercera capa, cuando es titania, en dicha disposición generalmente varía de aproximadamente 45 a 600 nm, y preferiblemente aproximadamente 140-420 nm. Preferiblemente, la primera capa tendrá un espesor óptico de aproximadamente 85 a 385 nm.

Mientras la aproximación del uso de una base universal de sustrato/primer capa/segunda capa da productos superiores a sustratos recubiertos de TiO_2 de capa sencilla, los pigmentos óptimos de esta invención pueden derivarse empleando una variedad de combinaciones únicas de espesor óptico. Ejemplos de dichos productos se proporcionan en la Tabla 2 posterior.

Es además parte de la presente invención que los pigmentos tienen capas primera y más externa que tienen diferentes espesores ópticos de cada una de las demás y dan aún el color inesperado que se ha alcanzado mediante estos materiales que no siguen la teoría estándar del cuarto de onda. Además, las capas de TiO_2 pueden tener el mismo espesor óptico. En dicho caso, es el espesor óptico de la capa de bajo índice de refracción, por ejemplo, SiO_2 , que proporciona la lámina que no es de cuarto de onda. Los pigmentos más útiles de esta invención tendrán una cromaticidad (0°C^*) de al menos 40,0.

Los productos de la presente invención pueden usarse en cualquier aplicación donde se hayan usado pigmentos perlados anteriormente. Así, los productos de esta invención tienen un uso ilimitado en todo tipo de aplicaciones de pintura de automoción e industrial, especialmente en el campo de recubrimientos de color orgánico y tintas donde se necesita una profunda intensidad de color. Por ejemplo, estos pigmentos pueden usarse en tono de la masa o como agentes de diseño para pintar por pulverizado todos los tipos de vehículos automóviles y no automóviles. De forma similar, pueden usarse en toda las superficies de arcilla/formica/madera/cristal/metal/esmalte/cerámica y superficies no porosas o porosas. Los pigmentos pueden usarse en composiciones de recubrimiento en polvo. Pueden incorporarse en artículos de plástico dirigidos para la industria del juguete o del hogar. Estos pigmentos pueden impregnarse en fibras para impartir coloración nueva y estética a ropas y moquetas. Pueden usarse para mejorar la vista de zapatos, caucho y suelos de vinilo/mármol, cerramientos de vinilo, y todos los demás productos de vinilo. Además, estos colores pueden usarse en todo tipo de pasatiempos de modelado.

Las composiciones mencionadas anteriormente en que las composiciones de esta invención son útiles, se conocen bien por los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen tintas de impresión, esmaltes de uñas, lacas, materiales termoplásticos y termoestables, resinas naturales y resinas sintéticas. Algunos ejemplos no limitantes incluyen poliestireno y sus polímeros mezclados, poliolefinas, en particular, polietileno y polipropileno, compuestos poliacrílicos, compuestos de polivinilo, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) y poli(acetato de vinilo), poliésteres y caucho, y además filamentos hechos de éteres de viscosa y celulosa, ésteres de celulosa, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, por ejemplo tereftalatos de poliglicol, y poliacrilonitrilo.

Para una introducción completa a una variedad de aplicaciones de pigmento, 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., Pittsburgh (1994), particularmente las páginas 63-288. Las referencias precedentes son de interés por sus enseñanzas de composiciones, formulaciones y vehículos de tinta, pintura y plástico, en que las composiciones de esta invención pueden usarse incluyéndose cantidades de colorantes. Por ejemplo, el pigmento puede usarse a un nivel de 10 a 15% en una tinta fotolitográfica, con el resto siendo un vehículo que contiene resinas hidrocarbonadas gelificadas y no gelificadas, resinas alquídicas, compuestos de cera y disolvente alifático. El pigmento puede usarse también, por ejemplo, a un nivel de 1 a 10% en una formulación de pintura de 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 de 20 a 30% en un concentrado de color plástico en polietileno.

En el campo cosmético y del cuidado personal, estos pigmentos pueden usarse en el área del ojo y en todas las aplicaciones externas y de enjuague. Solo están restringidas para el área del labio. Así, pueden usarse en pulverizadores para el pelo, maquillaje en polvos, maquillaje para piernas, loción repelente de insectos, máscara en polvo/crema, esmalte de uñas, quitaesmalte de uñas, loción con perfume y champús de todos los tipos (gel o líquido). Además pueden usarse en crema de afeitar (concentrado para aerosol, sin cepillo, espumoso), barra abrillantadora de la piel, maquillaje para la piel, cepillo para el pelo, sombra de ojos (líquida, pomada, polvo, barra, prensada o crema), delineador del ojo, barra de colonia, colonia, emoliente de colonia, gel de baño, loción corporal (humectante, limpiadora, analgésica, astringente), loción para después del afeitado, leche hidratante y loción para protección solar.

Para ilustrar adicionalmente la invención, se establecen posteriormente diversos ejemplos. En estos ejemplos, además de a lo largo de esta memoria y reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas están en grados Centígrados, a menos que se indique otra cosa.

ES 2 394 333 T3

EJEMPLO 1

5 En un matraz Morton de 1 litro se añade una disolución de 420 ml de isopropanol, 32 ml de agua destilada y 4 ml de una disolución acuosa de NH_4OH al 29%. A esta disolución agitada se añade 300 gramos de un polvo de escama de vidrio recubierto con TiO_2 reflectante blanco (G130L, Reflects Pinpoints of Pearl, Engelhard Corporation). La suspensión resultante se agita y se calienta a 60°C.

Una carga de 33,2 gramos de tetraetoxisilano se añade a la suspensión, que se agita durante 18 horas. La suspensión se filtra entonces al vacío, y la torta prensada se seca en un horno a 120°C durante 16 horas. El rendimiento del producto seco es 307,4 gramos, y el color de la masa es un rojo claro que no es visible en la suspensión de reacción.

10 En un matraz Morton de 2 litros equipado con calentamiento, agitación y control de temperatura, se añaden 550 ml de agua desmineralizada y 278 gramos del intermedio recubierto de sílice preparado anteriormente. El pH de la suspensión de agitación se ajusta a 1,5, y la temperatura se fija a 79°C. Mientras se mantiene el pH a 1,5, se añaden 16,7 gramos de una disolución de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 18% a una velocidad constante durante 60 minutos, y entonces la suspensión se agita a los puntos fijos de temperatura y pH durante 30 minutos después de la adición. Mientras se mantiene el pH a 1,5, y la temperatura a 79°C, se añaden entonces 50 ml de una disolución acuosa de TiCl_4 al 40% durante 60 minutos. La suspensión se filtra, y la torta prensada se enjuaga con agua y se seca durante 16 horas a 120°C. El rendimiento de producto final es 315 gramos.

20 Una pequeña porción (5 gramos) del producto final recubierto de TiO_2 se calcina a 600°C durante 20 minutos. Tanto el producto seco a 120°C como el producto calcinado a 600°C se compara con el material de partida recubierto de forma sencilla (G130L, Engelhard Corporation) como reducciones del 12% de polvo en laca de nitrocelulosa. La capacidad de reflexión de todas las muestras se evalúa tanto visual como instrumentalmente. Un gran aumento en la capacidad de reflexión se imparte al material de partida G130L mediante la aplicación de los 2 recubrimientos adicionales.

EJEMPLO 2

25 En un matraz Morton de 2 litros se añade una disolución de 900 ml de isopropanol, 190 ml de agua destilada y 17 ml de una disolución acuosa de NH_4OH al 29%. A esta disolución agitada se añaden 300 gramos de un polvo de mica recubierta de TiO_2 reflectante blanca (Timica Sparkle TM, 110P, Engelhard Corporation).

30 Una carga de 176,8 gramos de tetraetoxisilano se añade a la suspensión a 60°C, que se agita durante 18 horas. La suspensión se filtra entonces al vacío y la torta prensada se seca a 120°C durante 16 horas. El rendimiento del producto recubierto de sílice es 355 gramos. El material presenta un color de reflexión rojo claro en forma de masa, que no es visible en la suspensión de reacción.

35 En un matraz Morton de 3 litros equipado con calentamiento, agitación y control de temperatura, se añaden 1000 ml de agua desmineralizada y 150 gramos del intermedio recubierto de sílice obtenido a partir del procedimiento de recubrimiento previo. Mientras se agita a una velocidad constante, la suspensión se calienta al punto fijo de 74°C, y el pH se ajustó a 1,6. Después, se bombean 23,5 gramos de una disolución de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 18% en la suspensión durante 15 minutos mientras se mantiene el pH a 1,6. La suspensión se deja agitar durante 30 minutos después de la adición.

40 Mientras se mantiene la temperatura, la velocidad de agitación y el pH de la suspensión a los valores para la adición del reactivo anterior, se añade una disolución acuosa de TiCl_4 al 40% a la suspensión a una velocidad de 0,65 ml por minuto. Durante la adición, pequeñas alícuotas de la suspensión se extienden en una placa de vidrio negro para monitorizar el brillo y el color de las plaquetas de pigmento. Después se añaden 100 ml de disolución de TiCl_4 , no hay aún aumento en el brillo de las partículas, la adición se termina, y la suspensión se filtra y el producto se seca a 120°C. El rendimiento del producto es 170 gramos. El producto se compara con el material de partida recubierto de forma sencilla (Timica Sparkle) como una reducción del 3% de pigmento en laca de nitrocelulosa. La pintura seca presenta brillo inferior que el material de partida, y grave aglomeración de partículas.

EJEMPLO 3

50 Una suspensión de 420 gramos de escama de borosilicato recubierto de óxido de hierro (G270L, REFLECKS™ Blazing Bronze, Engelhard Corporation), 590 ml de isopropanol, 45 ml de agua y 5,6 ml de disolución de NH_4OH al 29% se calienta a 60°C y se agita en un recipiente de reacción. Entonces, se añaden 46,5 gramos de tetraetoxisilano a la suspensión y se agita a esa temperatura durante 20 horas. La suspensión se filtra al vacío y el producto se seca durante 24 horas a 135°C, dando 432,2 gramos. Una suspensión de 416 gramos del producto recubierto de sílice mencionado anteriormente en 756 ml de agua se agita en un recipiente de reacción y se calienta a 79°C. El pH de la suspensión se ajusta a 1,5. Una disolución acuosa que contiene 8,93 gramos de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se bombea en la suspensión durante un periodo de 2 horas mientras se mantiene el pH a 1,5 con disolución de Na_2CO_3 al 10%. Después de completarse la adición, la temperatura de suspensión se eleva a 82°C y el pH se ajusta a 3,0 con disolución de Na_2CO_3 al 10%. Una disolución acuosa de FeCl_3 al 39% se bombea a 0,4 g/min mientras se controla el pH a 3,0 con la disolución de Na_2CO_3 al 10%. La adición se para después de añadirse 81,8 gramos de la disolución

ES 2 394 333 T3

de hierro, y la suspensión se filtra después al vacío, la torta prensada se lava con agua y después se calcina durante 90 minutos a 650°C.

- 5 Tanto el producto calcinado como la escama de vidrio recubierta de óxido de hierro base se comparan como reducciones del 12% en polvo en laca de nitrocelulosa. El producto calcinado se ve que exhibe una sombra bronce con capacidad de reflexión y cromaticidad superior a las del material base.

EJEMPLO 4

- 10 Una suspensión de 420 gramos de escama de borosilicato recubierto de dióxido de titanio (G130L, REFLECKS™ Pinpoints of Pearl, Engelhard Corporation), 590 ml de isopropanol, 45 ml de agua y 5,6 ml de disolución de NH₄OH al 29% se calienta a 60°C y se agita en un recipiente de reacción. Entonces, se añaden 46,5 gramos de tetraetoxisilano a la suspensión y se agita a esa temperatura durante 20 horas. La suspensión se filtra al vacío y el producto se seca durante 24 horas a 135°C, dando 432,2 gramos. Una suspensión se prepara con 416 gramos del producto recubierto de sílice mencionado anteriormente en 756 ml de agua, se agita en un recipiente de reacción y se calienta a 79°C. El pH de la suspensión se ajusta a 1,5. Una disolución acuosa que contiene 8,93 gramos de SnCl₄·5H₂O se bombea en la suspensión durante un periodo de 2 horas mientras se mantiene el pH a 1,5 con disolución de Na₂CO₃ al 10%. Después de completarse la adición, la temperatura de la suspensión se eleva a 82°C y el pH se ajusta a 3,0 con disolución de Na₂CO₃ al 10%. Se bombea una disolución acuosa de FeCl₃ al 39% a 0,4 g/min mientras se controla el pH a 3,0 con disolución de Na₂CO₃ al 10%. La adición se para después de añadirse 81,8 gramos de la disolución de hierro, y la suspensión se filtra al vacío, la torta prensada se lava con agua y se calcina durante 90 minutos a 650°C.
- 15
- 20 Tanto el producto calcinado como la escama de vidrio recubierta con óxido de hierro base se comparan como reducciones del 12% en polvo en laca de nitrocelulosa. El producto calcinado se ve que exhibe una sombra bronce con capacidad de reflexión y cromaticidad superior que las del material base.

EJEMPLO COMPARATIVO 5

- 25 Las siguientes muestras con capas distintas de cero representan simulaciones informáticas en los pigmentos específicos descritos que emplean un sustrato de vidrio de 1 micra de espesor. Las muestras con espesores cero para la capa de sílice y la segunda capa de TiO₂ son simulaciones de pigmentos comerciales recubiertos de forma sencilla y sirven como comparaciones a las muestras inventivas. Las muestras 1 y 3 representan pigmentos que se prepararon como se describe anteriormente. Las propiedades reales medidas y observadas concuerdan con las propiedades simuladas.

30

TABLA 1

Muestra núm.	Color de referencia	Primera capa de TiO ₂ , Nm ¹	Capa de sílice, Nm ²	Segunda capa de TiO ₂ , Nm ¹	L*	a*	b*
1	Blanco	148	117	136	90,6	-2,6	0,2
2	Blanco	148	0	0	75,5	0,6	0,4
3	Amarillo	148	117	208	84,2	-1,2	54,0
4	Amarillo	208	0	0	64,3	5,2	37,6
5	Amarillo ³	165	165	165	84,3	-4,0	67,5
6	Rojo	148	117	241	74,7	33,5	-0,7
7	Rojo	241	0	0	51,4	28,3	0,1
8	Violeta	148	58	308	57,1	54,0	-53,3
9	Violeta	265	0	0	44,6	36,2	-36,7
10	Azul	148	58	343	59,0	1,1	-56,3
11	Azul	305	0	0	51,7	-0,3	-45,4
12	Verde	148	58	410	78,1	-44,2	0,5
13	Verde	374	0	0	70,9	-19,1	-0,5
14	Verde ³	370	370	370	72,1	-58,8	-1,2

1. ± 12 nm
2. ± 8 nm
3. pigmento de $\frac{1}{4}$ de onda

Los datos L^* , a^* y b^* son para la incidencia normal y reflejo especular.

5 **EJEMPLO 6**

Los siguientes datos representan simulaciones informáticas en los pigmentos específicos optimizados con respecto a la magnitud C^* y empleando un sustrato de vidrio de 1 micra de espesor. Todas las muestras representan pigmentos que se prepararon mediante la técnica sol-gel como se describe anteriormente. Las propiedades reales medidas y observadas concuerdan con las propiedades simuladas.

10

TABLA 2

Muestra núm.	Color de referencia	Primera capa de TiO ₂ , Nm ¹	Capa de sílice, Nm ²	Segunda capa de TiO ₂ , Nm ¹	0° L*	0° a*	0° b*	0° C*
1	Amarillo	203	117	203	81,0	1,0	83,0	83,0
2	Amarillo	203	58	227	80,0	-3,0	75,0	75,1
3	Naranja	243	58	243	64,0	32,0	34,0	46,7
4	Rojo	243	58	267	53,0	50,0	1,0	50,0
5	Violeta	270	117	274	43,2	66,1	-24,9	70,6
6	Azul	143	58	72	47,0	3,0	-60,0	60,1
7	Azul	119	58	86	49,3	2,7	-59,2	59,3

1. ± 12 nm
2. ± 8 nm

EJEMPLO 7

15

Los siguientes datos representan simulaciones informáticas en pigmentos específicos que emplean un sustrato de vidrio de 1 micra de espesor.

TABLA 3

Color normal	Primera capa de TiO ₂ , Nm ¹	Capa de sílice, Nm ²	Segunda capa de TiO ₂ , Nm ¹	0° L*	0° a*	0° b*	0° C*
Blanco	134	117	134	90,7	-6,0	-0,2	6,00
Blanco	134	114	136	90,7	-6,2	-0,1	6,20
Blanco	134	111	138	90,7	-6,6	-0,1	6,60
Blanco	134	108	141	90,6	-6,9	0,03	6,90
Blanco	134	105	143	90,5	-7,2	0,13	7,20
Blanco	134	102	143	90,3	-7,7	-0,33	7,71
Blanco	134	99	145	90,1	-7,9	-0,27	7,91
Blanco	134	96	148	89,9	-8,2	-0,24	8,20
Blanco	143	58	155	86,0	-10,0	-1,0	10,0
Amarillo	203	114	205	80,4	0,78	84,7	84,7
Amarillo	203	111	208	80,2	1,15	85,7	85,7
Amarillo	203	108	208	80,2	0,73	86,1	86,1

ES 2 394 333 T3

Amarillo	203	105	210	80,3	0,35	86,2	86,2
Amarillo	203	102	212	80,0	0,97	85,8	85,8
Amarillo	203	99	212	80,0	0,70	85,5	85,5
Amarillo	203	96	215	80,0	0,47	85,0	85,0
Rojo	243	117	248	49,0	57,0	3,0	57,1
Rojo	489	117	489	75,0	43,0	6,0	43,4
Violeta	372	58	67	42,0	61,0	-64,0	88,4
Violeta	143	58	45	31,0	55,0	-56,0	78,5
Violeta	83	58	72	33,0	54,0	-51,0	74,3
Violeta	95	58	72	30,0	60,0	-67,0	89,9
Violeta	107	58	64	27,0	67,0	-71,0	97,6
Violeta	265	117	265	38,0	71,0	-51,0	87,4
Azul	131	58	79	48,3	2,6	-60,3	60,4
Verde	374	117	374	77,8	-59,8	0,2	59,8
Verde	372	58	417	71,0	-45,0	-2,0	45,0

1. ± 12 nm

2. ± 8 nm

EJEMPLO 8

5 El pigmento de esta invención puede formularse en una sombra de ojos en polvo mezclando completamente y dispersando los siguientes materiales.

Ingredientes

Partes en peso

Mearltalc TCA® (Talco)	18
Mearlmica® SVA (Mica)	20
Miristato de magnesio	5
Sílice	2
Cloisonne® Red 424C (mica roja recubierta de TiO ₂)	20
Cloisonne® Violet 525C (mica violeta recubierta de TiO ₂)	13
Cloisonne® Nu-Antique Blue 626CB (mica recubierta de TiO ₂ /mica recubierta de óxido de hierro)	2
Cloisonne® Cerise Flambé 550Z (mica recubierta de óxido de hierro)	2
Conservantes y Antioxidantes	c.s.

Entonces 7 partes de palmitato de octilo y 1 parte de neopentanoato de isoestearilo se calientan y mezclan hasta uniformidad, en cuyo momento la mezcla resultante se pulveriza en la dispersión y la mezcla se continúa. El material mezclado se pulveriza y entonces se añaden 5 partes de Cloisonne Red 424C y 5 partes del pigmento de esta invención y se mezclan hasta que se obtiene una sombra de ojos en polvo uniforme.

10 EJEMPLO 9

El pigmento puede formularse en un pintalabios colocando las siguientes cantidades de los ingredientes enumerados en un recipiente caliente y elevando la temperatura a $85 \pm .3^{\circ}\text{C}$:

Ingredientes	Partes en peso
Cera de candelilla	2,75
Cera de carnauba	1,25
Cera de abeja	1,00
Cera de ceresina	5,90
Cera de ozokerita	6,75
Cera microcristalina	1,40
Alcohol de oleilo	3,00
Palmitato de isoestearilo	7,50
Isoestearato de isoestearilo	5,00
Triglicérido caprílico/cáprico	5,00
Adipato de bis-diglicerilpolialcohol	2,00
Alcohol acetilado de lanolina	2,50
Triestearato de sorbitano	2,00
Aloe vera	1,00
Aceite de ricino	37,50
Laca 6 roja	0,25
Acetato de tocoferilo	0,20
Fenoxietanol, isopropilparabeno y butilparabeno	1,00
Antioxidante	c.s.

Una mezcla de 13 partes del pigmento de esta invención y 1 parte de caolín, se añaden y mezclan hasta que todo el pigmento está bien disperso. Se añade fragancia como se desee y se mezcla con agitación. La mezcla resultante se vierte en moldes a $75 \pm .5^{\circ}\text{C}$, dejando enfriar y prenderse en barras de labios.

5 Las diversas realizaciones que se ilustraron en este documento se describieron para ilustrar la invención aunque no se pretendía limitarla.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un pigmento de efecto multicapa que comprende: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio, en donde dicha capa interna de dióxido de titanio, dicha capa de dióxido de silicio, y la capa más externa de dióxido de titanio tienen espesores ópticos de
- 203 ± 12 nm, 117 ± 8 nm y 203 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 227 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 114 ± 8 nm y 205 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 111 ± 8 nm y 208 ± 12 nm respectivamente; o
- 10 203 ± 12 nm, 108 ± 8 nm y 208 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 105 ± 8 nm y 210 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 102 ± 8 nm y 212 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 99 ± 8 nm y 212 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 96 ± 8 nm y 215 ± 12 nm respectivamente;
- 15 siendo dicho pigmento amarillo.
2. Un pigmento de efecto multicapa que comprende: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio en donde dicha capa interna de dióxido de titanio tiene un espesor óptico de 243 ± 12 nm, dicha capa de dióxido de silicio tiene un espesor óptico de 58 ± 8 nm, y
- 20 dicha capa más externa de dióxido de titanio tiene un espesor óptico de 243 ± 12 nm, siendo dicho pigmento naranja.
3. Un pigmento de efecto multicapa que comprende: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio en donde dicha capa interna de dióxido de titanio,
- 25 dicha capa de dióxido de silicio y dicha capa más externa de dióxido de titanio tiene espesores ópticos de
- 243 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 267 ± 12 nm respectivamente; o
- 243 ± 12 nm, 117 ± 8 nm y 248 ± 12 nm respectivamente;
- siendo dicho pigmento rojo.
- 30 4. Un pigmento de efecto multicapa que comprende: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio en donde dicha capa interna de dióxido de titanio, dicha capa de dióxido de silicio y la capa más externa de dióxido de titanio tienen espesores ópticos de
- 372 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 67 ± 12 nm respectivamente; o
- 143 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 45 ± 12 nm respectivamente; o
- 35 95 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 72 ± 12 nm respectivamente; o
- 107 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 64 ± 12 nm respectivamente; o
- 265 ± 12 nm, 117 ± 8 nm y 265 ± 12 nm respectivamente;
- siendo dicho pigmento violeta.
- 40 5. Un pigmento de efecto multicapa que comprende: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio en donde dicha capa interna de dióxido de titanio, dicha capa de dióxido de silicio, y la capa más externa de dióxido de titanio tienen espesores ópticos de
- 143 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 72 ± 12 nm respectivamente; o
- 119 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 86 ± 12 nm respectivamente; o

131 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 79 ± 12 nm respectivamente;

siendo dicho pigmento azul.

- 5 6. Un pigmento de efecto multicapa que comprende: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él, teniendo dicha capa un espesor óptico de 489 ± 12 nm; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio, teniendo dicha capa de dióxido de silicio un espesor óptico de 117 ± 8 nm; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio y que tiene un espesor óptico de 489 ± 12 nm, siendo dicho pigmento rojo.
7. El pigmento de efecto multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho sustrato transparente es escama de vidrio.
- 10 8. Un cosmético que comprende líquido o polvo y dicho pigmento de efecto multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.