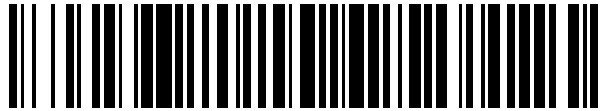


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 914**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

G02B 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2008 E 08855462 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2215167**

54 Título: **Uso de pigmentos difractivos de orden cero**

30 Prioridad:

27.11.2007 EP 07121599

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

19.11.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**BUGNON, PHILIPPE;
REICHERT, HANS;
STUCK, ALEXANDER y
WALTER, HARALD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 522 914 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

Uso de pigmentos difractivos de orden cero

La presente invención se refiere a composiciones que muestran un efecto de color difractivo de orden cero deseado tomando en cuenta la influencia del material de la matriz orgánica en la respuesta de color de los pigmentos difractivos de orden cero.

Se sabe que el color físico se puede obtener combinando muy bien, usualmente sublongitud de onda, rejillas con uno o más apilamientos dieléctricos y/o metálicos. Un así llamado filtro difractivo de orden cero tal (filtro ZOD) o dispositivo difractivo de orden cero (dispositivo ZOD) usa difracción de orden cero para producir efectos de color muy pronunciados, como se describe por ejemplo por M.T. Gale et al., SPIE Vol. 1210, Optical Security and Anticounterfeiting Systems, p. 83 (1990), o en los documentos US4484797, EP-A-1775142, WO06/038120.

El documento WO03/011980 describe escamas de pigmentos difractivos que incluyen escamas de capa única o de multicapa. Las escamas comprenden una capa que tiene una superficie reflectante y una superficie difractiva formada sobre la superficie reflectante, en la que el tono y la amplitud de la estructura están seleccionados para disminuir la intensidad de un haz de luz difractada de orden cero con el fin de incrementar la intensidad y el contraste de color de haz de luz difractada de orden superior. Se mencionan los procedimientos de elaboración de tales pigmentos por deposición al vacío. El documento WO-A-96/03962 divulga una composición cosmética en forma de una emulsión que comprende un aceite de silicona, un pigmento "interferencial" o tipo plaqueta compuesto de un soporte tal como mica revestida con una capa dada de óxido de titanio con un grosor dado y un pigmento basado en óxido de hierro. Debido al pigmento interferencial presente en estas composiciones, las composiciones dan una sombra a lo largo de un ángulo dado y no producen un efecto goniométrico. Como el efecto de color de tales pigmentos se basa en un primer orden de difracción o en un orden de difracción superior solo se puede alcanzar el efecto de colores del arco iris típico de hologramas.

El documento WO04024836A2 describe pigmentos difractivos de primer orden y de orden superior, que pueden separar la luz en componentes espectrales, de forma similar a un prisma y que incluyen una capa magnética que alinea selectivamente los pigmentos.

Los documentos US2007/285782 y WO07/137438 describen la preparación de pigmentos ZOD.

Pigmentos ZOD, su preparación y composiciones que los contienen

A menos que se establezca lo contrario, las siguientes definiciones se aplicarán en la presente memoria descriptiva: Pigmentos difractivos de orden cero ("pigmentos ZOD") son pigmentos que muestran un efecto de color (es decir cambio de color) tras rotación y/o inclinación, en los que dicho efecto de color se basa en difracción de orden cero.

"Color" o "efecto de color" incluye una diferencia entre el espectro de luz incidente y reflejada o transmitida por encima de longitud de onda de 400 nm (especialmente en el intervalo de 400-800 nm, véase también Fig. 1.9).

Un material se considera "grabable en relieve" si mantiene la estructura de una herramienta de grabado en relieve sobre su superficie después de someterse a una etapa de grabado en relieve.

Un "microestructura periódica" es una estructura periódica (rejilla) que tiene un periodo entre 100 nm y 1000 nm, por ejemplo 100 nm y 600 nm. "Microestructurado" se refiere generalmente a la generación de una microestructura periódica, tal como una estructura de rejilla difractiva de orden cero, sobre un sustrato. El término "pigmento" se conoce en el campo, se refiere principalmente a un ensamblado de partículas sólidas, cada partícula generando color, es decir una diferencia entre la radiación antes y después de interacción con la partícula.

Los pigmentos están mostrando un color y/o un efecto de color con el espectro visible.

Si se ilumina con luz blanca, la estructura ZOD refleja directa y muy eficazmente un intervalo espectral o color particular. Esto es el resultado de un efecto de resonancia en la ondulación óptica (acoplamiento resonante).

La presente invención pertenece, en general, a una composición que comprende

a) un pigmento difractivo de orden cero que muestra un efecto de color basado en difracción de orden cero y que consiste en una capa guía de ondas ópticas, considerando que dicha capa está fabricada con un material con un índice de refracción que es más alto que el índice de refracción del material adyacente en al menos 0,25,

tiene una estructura de rejilla difractiva de orden cero y tiene un grosor entre 50 nm y 500 nm y

b) un material de matriz que comprende un polímero orgánico natural o sintético, un tensioactivo, cera cosmética y/o aceite cosmético.

El pigmento contiene una estructura de rejilla difractiva de orden cero que tiene un periodo de 300 a 500 nm y una profundidad de rejilla de 30 a 300 nm; los periodos de rejilla típicos para los presentes pigmentos son, por ejemplo,

del intervalo de 305 a 480 nm.

Cualquiera de las siguientes realizaciones preferidas (a)-(o) así como aquellas enumeradas adicionalmente más adelante se puede combinar con la composición anterior o con el procedimiento anterior, así como entre sí:

- 5 a) una composición en la que el material de la matriz es transparente, el pigmento está dispersado en dicho material de matriz y el material adyacente a la capa guía de ondas ópticas es un material idéntico al material de matriz;
- b) una composición que contiene componente (a) en una cantidad desde el 0,0001 hasta el 90 % en peso de la composición total;
- c) una composición en la que el pigmento contiene una estructura de rejilla difractiva de orden cero que posee un periodo que es menor que la longitud de onda de la luz que se reflejará en el orden de reflexión cero;
- 10 d) una composición en la que el pigmento tiene una forma lateral anisótropa;
- e) una composición en la que la capa guía de ondas ópticas del pigmento está hecha de material adecuado para administración humana, en particular TiO_2 y en la que dicho pigmento está incluido en una matriz digerible;
- f) una composición en la que el componente (b) comprende
- 15 polímeros orgánicos seleccionados de resinas naturales, aceites secantes, caucho o caseína, o sustancias derivadas de los mismos, resinas alquídicas modificadas con aceite, viscosa, polisacáridos como éteres o ésteres de celulosa;
- polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, copolímeros de polivinilpirrolidona y vinilpirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanos;
- 20 polímeros catiónicos; alcohol polivinílico cuaternizado; polímeros zwitteriónicos y anfóteros; polímeros aniónicos; espesantes poliméricos; hidrolisados proteicos o productos de condensación de los mismos; polioles; poliéteres; polímeros que contienen azúcares; polímeros orgánicos sintéticos termoendurecibles y termoplásticos que pueden obtenerse por polimerización, policondensación, poliadición y/o reticulación, especialmente poliolefinas tales como polietileno, polipropileno o poliisobutileno, poliolefinas sustituidas, tales como productos de polimerización de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o butadieno y
- 25 también productos de copolimerización de los citados monómeros; resinas de poliadición y resinas de policondensación tales como productos de condensación de formaldehído con fenoles, productos de condensación de formaldehído con urea, tiourea y melamina, poliésteres tales como resinas alquídicas o resinas de maleato; poliésteres lineales y poliamidas, poliuretanos; siliconas; resinas de melamina, resinas de urea-formaldehído; resinas acrílicas;
- 30 tensioactivos seleccionados de tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos, anfóteros, no iónicos y catiónicos; ceras cosméticas, aceites cosméticos y/o alcoholes cosméticos seleccionados de alcoholes grasos; ésteres o ácidos grasos; di- y triglicéridos naturales o sintéticos; aceites de hidrocarburos tales como aceite de parafina; aceites minerales que tienen un punto de ebullición aproximadamente desde 310 hasta 410 °C; aceites de silicona;
- 35 ceras de silicona; celofán; aceites hidrogenados que son sólidos a 25 °C; glicéridos de azúcares; sales de calcio, magnesio, circonio, aluminio de ácidos grasos; siloxanos; aceites fluorados y perfluorados; fosfolípidos; cefalinas; aceites de perfume; solubilizadores; espermaceti, cera de abejas, cera montana; parafinas; alcoholes grasos; ésteres de ácidos grasos; alcanolamidas grasas; poliglicoles tales como polietilenglicoles y polipropilenglicoles; sustancias de hinchamiento y penetración; opacificadores;
- 40 g) una composición en forma de un revestimiento, especialmente un revestimiento de color para automóviles, plásticos, metales, papel y similares; un glaseado; laca; barniz; pintura; pasta de empastación; tinta; imagen impresa o diseño impreso; una formulación cosmética elegida por ejemplo de filtros solares, lociones corporales, lociones para el cabello, tintes para el cabello, bases, sombras de ojos, coloretes, barras de labios, brillos de labios, labios efecto charol, rímeles, esmaltes de uñas y delineadores; una formulación de cuidado personal por ejemplo elegida de champúes, formulaciones de lavado, productos de limpieza para el cabello y/o para el cuerpo;
- 45 h) una composición en la que el pigmento se obtiene por un procedimiento que comprende las etapas de
- depositar y opcionalmente microestructurar sobre un sustrato una primera capa que es soluble en un primer disolvente;
 - elaborar capas de dichos pigmentos ZOD por una o más etapas de deposición y opcionalmente por una o más etapas de microestructuración;
- 50 • disolver dicha primera capa para obtener sustratos de ZOD o pigmentos de ZOD;
- opcionalmente someter los sustratos ZOD obtenidos o los pigmentos ZOD obtenidos a una o más etapas de

selección tal como para medir y/o dar forma

en el que al menos tiene lugar una etapa de microestructuración;

5 i) una composición en la que el pigmento de forma lateral anisótropa se obtiene estampando puntos de ruptura predeterminados o líneas de ruptura predeterminadas antes, simultáneamente o subsiguientemente, en particular simultáneamente, con la estampación de la microestructura periódica;

k) cualquier procedimiento para impartir color a un material de matriz o un artículo como se explica anteriormente, que contiene adicionalmente una característica como se explica para una o más de las composiciones (a) a (i);

10 l) un procedimiento para la preparación de un revestimiento, glaseado, laca, barniz, pintura, pasta de impresión, tinta, imagen impresa o diseño impreso, formulación cosmética o formulación para el cuidado personal, caracterizado porque un pigmento, en particular un pigmento difractivo de orden cero, según se define como componente a) en cualquiera de las reivindicaciones anteriores se incorpora en dicho revestimiento, glaseado, laca, barniz, pintura, pasta de impresión, tinta, imagen impresa o diseño impreso, formulación cosmética o formulación para el cuidado personal en combinación con un polímero orgánico natural o sintético, un tensioactivo, cera cosmética y/o aceite cosmético;

15 m) el uso de cualquiera de las composiciones anteriores en forma de un revestimiento, especialmente un revestimiento de color para automóviles, plásticos, metales, papel y similares; un glaseado; laca; barniz; pintura; pasta de empastación; tinta; imagen impresa o diseño impreso; una formulación cosmética elegida por ejemplo de filtros solares, lociones corporales, lociones para el cabello, tintes para el cabello, bases, sombras de ojos, colorantes, barras de labios, brillos de labios, labios efecto charol, rímelos, esmaltes de uñas y delineadores; una
20 formulación de cuidado personal por ejemplo elegida de champúes, formulaciones de lavado, productos de limpieza para el cabello y/o para el cuerpo.

Ventajosamente, dichas partículas tienen diámetros máximos por debajo de 100 micrómetros (μm), en particular por debajo de 20 μm . Ventajosamente, tales partículas son de forma de escama, es decir son finas comparadas con su longitud y anchura.

25 Los términos "capa de alto índice de refracción" (capa HRI) y "capa de bajo índice de refracción" (capa LRI) se conocen en el campo; algunos materiales preferidos se pueden usar en cualquiera de las funciones si se combinan con un material compañero adecuado. Por ejemplo, la capa de HRI puede fabricarse de ZnS , TiO_2 , Cr_2O_3 , AlN , Al_2O_3 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Si_3N_4 , SnN , Ta_2O_5 , V_2O_5 , WO_3 o ZrO_2 , o materiales inorgánicos similares o polímeros de índice alto como HRI721 y HRI751 (Optimate Corp.). Materiales típicos para LRI son MgF_2 , Al_2O_3 o SiO_2 o materiales de
30 matriz y/o polímeros como se describe adicionalmente, los ejemplos incluyen poli-metilmacrilato (PMMA), ácido poliacrílico (PAA), alcohol polivinílico (PVA), polivinilpirrolidona (PVP).

Es posible usar mezclas de los materiales anteriores.

La presente invención se entenderá mejor por referencia a las figuras.

35 Figura 1.1 muestra un dibujo en vista lateral esquemático de un dispositivo ZOD conocido ZOD. Negro denota material HRI, blanco material de índice bajo de refracción. A es el periodo y t la profundidad de la microestructura, p la anchura de la línea de microestructura superior, Φ el ángulo rotacional, Θ el ángulo de visualización y c el grosor de la capa HRI.

40 Figura 1.2: Dibujo esquemático de la vista superior de un dispositivo de ZOD que describe el vuelco de color tras rotación sobre la superficie normal para una rejilla lineal. Por ejemplo la luz verde se refleja en un cierto ángulo de visualización si las líneas de rejilla son perpendiculares a la dirección de reflexión (parte izquierda). Rotar el dispositivo de ZOD 90° cambia el color del verde al rojo. Las líneas de rejilla están ahora en línea con la dirección de reflexión (parte derecha). Otras simetrías de rejilla producen otros ángulos rotacionales.

Figura 1.3a: Formas de rejilla de pigmentos ZOD: Sinusoidal (arriba) y triangular (abajo). Combinaciones de estas dos formas y combinaciones con formas rectangulares también muestran difracción de orden cero.

45 Figura 1.3b: Posibles formas de rejilla de pigmentos ZOD asimétricas: Triangular asimétrica (arriba) y rectangular asimétrica (abajo).

Figura 1.4: Pigmentos ZOD (rejilla negra) incluido en pasta, líquido, polvo o polímero.

Figura 1.5: Pigmentos ZOD (rejilla negra) revestidos con un polímero, azúcar, etc. para fabricar una partícula de polvo pequeña mezclada dentro de otras partículas de polvo (gris claro).

50 Figura 1.8: Un dibujo esquemático de un ZOP en el aire (a) e incluido en una matriz orgánica ejemplar (b). La refracción de la luz en la interfase entre aire y la matriz orgánica se desatendió en este dibujo. La capa HRI es ZnS ($n_2 = 2,38$ a $\lambda = 550 \text{ nm}$) y el grosor de la capa de ondulación es c. La microestructura periódica es una rejilla lineal con una profundidad t, un periodo A y un factor de carga del 50 %. El ángulo de visualización es Θ . El índice de

refracción de la matriz orgánica es $n = 1,58$ a la longitud de onda $\lambda = 550$ nm.

Figura 1.9: Las gráficas representan el cambio en la respuesta espectral para un filtro difractivo de orden cero con el siguiente parámetro. El grosor de la capa de ondulación es $c = 190$ nm. La profundidad de rejilla es $t = 100$ nm y el periodo $A = 360$ nm. El ángulo de visualización es $\Theta = 30^\circ$. Figura 1.9a muestra la intensidad reflejada por la dirección de visualización perpendicular a las líneas de rejilla ($\Phi = 0^\circ$), figura 1.9b para dirección de visualización paralela ($\Phi = 90^\circ$).

Figura 2.1 muestra esquemáticamente un procedimiento para elaborar pigmentos ZOD como se describen en el presente documento.

Figure 2.2: muestra esquemáticamente un procedimiento alternativo para elaborar pigmentos ZOD como se describen en el presente documento. Es posible disponer las 3 primeras etapas en diferentes órdenes. La geometría de los separadores de cuchillas durante estampación puede ser diferente, por ejemplo, rectangular. Además una depresión en vez de un aumento proporcionará la función deseada. Sin embargo, la altura del filo de las cuchillas es mayor que el grosor total del apilamiento dieléctrico.

Figura 3 muestra una imagen SEM de pigmentos difractivos de orden cero obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 (véase más abajo).

Figura 4 muestra una imagen de microscopio óptico de pigmentos obtenidos de acuerdo con el ejemplo 1b (véase más adelante) y aplicado a un fondo negro.

En términos más generales, en un primer aspecto, la invención se refiere a un pigmento, en particular pigmento de difracción de orden cero ("pigmento ZOD"), que consiste en una capa guía de ondas ópticas (capa HRI), considerando que dicha capa está fabricada con un material con un índice de refracción que es más alto que el índice de refracción del material adyacente en al menos 0,25; considerando que dicha capa tiene una estructura de rejilla difractiva de orden cero y considerando que dicha capa tiene un grosor entre 50 nm y 500 nm.

En una realización ventajosa, la invención se refiere a un pigmento como se describe en el presente documento en el que la estructura de rejilla difractiva de orden cero posee un periodo que es más corto que la longitud de onda de la luz que se reflejará en el orden de reflexión cero.

La invención se refiere a un pigmento según se describe en el presente documento como componente (a) en el que la estructura de rejilla difractiva de orden cero posee un periodo entre 300 nm y 500 nm y una profundidad de rejilla entre 30 y 300 nm, preferentemente 150 nm o menos.

En una realización ventajosa adicional, la invención se refiere a un pigmento que tiene un grosor entre 100 nm a 2 micrómetros y un tamaño lateral entre 1 y 100 micrómetros. La forma de tales pigmentos puede ser arbitraria, las formas ventajosas son rectangulares, triangulares, hexagonales, o pentagonales. Aunque los efectos de ZOD en área grande ($> 2 \text{ mm}^2$) se conocen (por ejemplo documento US04484797), el efecto de tamaño de ZOD no se ha investigado hasta la fecha. Se encontró sorprendentemente que los efectos de ZOD ya aparecen si la rejilla se extiende lateralmente a lo largo de al menos 3 periodos de rejilla, ya que los cálculos y experimentos implicados son difíciles. Por lo tanto no solo son posibles efectos de color de ZOD de áreas grandes, sino que se pueden elaborar los pigmentos de color basados en difracción de orden cero, con un tamaño lateral de al menos 1 micrómetro. El espectro de reflexión de tales pigmentos de color depende además de los parámetros mencionados anteriormente del tamaño y la forma del pigmento. Sin vincularse a ninguna teoría se cree que por ejemplo los pigmentos con un periodo de rejilla entre 300 nm y 500 nm o menos y un tamaño lateral de 1-2 micrómetros tienen picos de reflexión más amplios que pigmentos con la misma rejilla pero un tamaño lateral de 10 micrómetros o más.

En una realización de la invención, los siguientes parámetros tienen que cumplirse: El periodo de rejilla está en el intervalo entre 300-500 nm. Las profundidades de rejilla están entre 30-300 nm, preferentemente 150 nm o menos. Para materiales dieléctricos, el grosor C útil depende de la rejilla y de las propiedades materiales, sin embargo, los grosores típicos están en el intervalo de 30 nm-250 nm. Un intervalo adecuado para el factor de carga $f.f. = p/A$ es 0,3-0,8, preferentemente 0,4-0,7. El perfil de rejilla también afecta al espectro de reflexión. Los perfiles de rejilla posibles son rectangulares, curvados (por ejemplo sinusoidales), triangulares y combinaciones de estas tres formas básicas. Ejemplos ventajosos de formas de rejilla se muestran en las figuras 1.1 y 1.3.

En una realización ventajosa, la invención se refiere a pigmentos ZOD que comprenden partículas que tienen una forma lateral anisótropa, en particular una forma lateral elongada. En general, los dispositivos ZOD cambian su color a ángulos polares diferentes (teta). Esto da a los pigmentos ZOD una apariencia iridiscente cuando se aplican a una superficie, similar a los efectos de cambio de color observados con los pigmentos de interferencia de cambio de color bien establecidos (documento US5135812). Adicionalmente, los dispositivos ZOD con rejillas lineales, unidimensionales muestran un vuelco de color distinto a una rotación de 90° sobre la superficie normal. En los pigmentos ZOD, que se depositan con una orientación arbitraria, el vuelco de color no es más observable por el ojo humano. Solo la dependencia del ángulo polar teta permanecerá. Sin embargo, si la forma del segmento es fuertemente anisótropa, por ejemplo rectangular y el procedimiento de deposición favorece el alineamiento de una dirección, después los pigmentos de color depositados mostrarán aún un efecto de vuelco de color, es decir, la

superficie cambiará de color cuando se rota sobre la superficie normal. Los pigmentos adecuados comprenden partículas en forma de bastoncillos, en particular partículas rectangulares, con una proporción de anchura frente a longitud en el intervalo de 1:2 a 1:10, en particular 1:5 (por ejemplo 10 x 50 micrómetros). Esto se puede lograr por ejemplo, depositando pigmentos largos, estrechos regulares en un procedimiento de revestimiento húmedo con o sin un aglutinante polimérico. Impresión, especialmente flexo-impresión, impresión a chorro de tinta o serigrafía, revestimiento de cortina o de inmersión y pulverización son técnicas adecuadas. Se encontró ventajoso, si la capa secada tiene un grosor de menos de 2 veces la dimensión más larga del lado de pigmento, dando como resultado una capa con como máximo unos pocos micrómetros de grosor.

La condición de resonancia de pigmentos de efecto difractivo depende fuertemente del parámetro óptico del material circundante (material LRI). El parámetro principal es el índice de refracción de este material, que puede ser idéntico con el material de matriz de la dispersión de pigmento. El coeficiente de extinción κ de este material altera la afección de resonancia asimismo. Pero este parámetro está en la mayoría de los casos muy cercano a cero, lo que quiere decir $\kappa < 0,005$, especialmente $\kappa < 0,0005$. La fuerte extinción de la matriz destruye el efecto de color de difracción de orden cero. Para ZOP incluido en lámina de polímero como se describe en el documento US04484797 el efecto de color final se obtiene tan pronto como la lámina se cambia y está listo para usar en por ejemplo documentos de seguridad. Este no es el caso para los ZOP. Al menos una cara de los ZOP está adyacente al aire al final del procedimiento de producción de tales ZOP. A menudo ambas caras de los ZOP están adyacentes al aire. Las capas adsorbidas de material orgánico pueden presentarse a partir de procedimientos de elaboración. Tales procedimientos se describen más adelante y en el documento PCT/CH2007/000127. Las capas adsorbidas no alteran la condición de resonancia de ZOP notable debido a su grosor más bajo (típicamente unos pocos nanómetros). Añadir ZOP en una matriz orgánica, sin embargo, altera la respuesta espectral de forma distintiva. Figura 1.8 muestra un dibujo esquemático de un ZOP en el aire (a) e incluido en una matriz orgánica ejemplar (b). La refracción de la luz en la interfaz entre aire y la matriz orgánica se desatendió en este dibujo. Fig. 9 representan el cambio en la respuesta espectral simulada para un filtro difractivo de orden cero con el siguiente parámetro. La capa HRI es ZnS ($n_2 = 2.38$ a $\lambda = 550$ nm) y el grosor de esta capa de ondulación es $c = 190$ nm. La microestructura periódica es una rejilla lineal con una profundidad $t = 100$ nm, un periodo $A = 360$ nm y un factor de carga del 50 %. El ángulo de visualización es $\Theta = 30^\circ$. El índice de refracción a la longitud de onda $\lambda = 550$ nm es $n_1 = 1,58$ para la matriz orgánica. Figura 1.9a muestra la intensidad reflejada por la dirección de visualización perpendicular a las líneas de rejilla ($\Phi = 0^\circ$), figura 1.9b para dirección de visualización paralela ($\Phi = 90^\circ$). El color del filtro de difracción de orden cero en el aire cambia de amarillo brillante ($\Phi = 0^\circ$) a violeta brillante ($\Phi = 90^\circ$). El contraste de color y así el efecto de color del filtro de difracción de orden cero en la matriz orgánica es mucho mejor. Ello cambia de cian oscuro ($\Phi = 0^\circ$) a naranja ($\Phi = 90^\circ$). Para realizar un efecto de color deseado en cosméticos, revestimientos y tintas que comprenden ZOP, es así recomendable adaptar los parámetros de rejilla y de revestimiento de los ZOP al índice de refracción del material adyacente en el producto final.

Incluso durante la preparación, el efecto de color de la composición puede diferir del final. Por ejemplo, el efecto en una composición en el estado húmedo puede diferir del estado final que comprende otro grupo de componentes, un disolvente en la composición puede alterar el índice de refracción comparado con el estado final que no comprende ningún disolvente o que comprende diferentes tipos o cantidades de disolvente. Así, los parámetros de ZOP están ventajosamente adaptados al índice de refracción de la matriz orgánica en el estado final (por ejemplo producto cosmético final, revestimiento secado (película), tinta impresa secada).

En una realización ventajosa adicional la invención se refiere a un pigmento ZOD en el que la capa HRI está hecha de material adecuado para administración humana, tal como TiO_2 o materiales comestibles similares, incluido en una matriz comestible/digerible tal como un polvo. Una energía tal podría ser la mezcla de masas de una píldora farmacéutica, alimento orgánico, pasta de dientes y material similar. Un ejemplo típico de una composición farmacéutica, usada en píldoras es: monohidrato de lactosa (72,5 %); celulosa microcristalina (4,25%); Aerosil (sílice coloidal, anhidro; 1,00%); estearato de magnesio (1,00%); Na-salicilato (agente activo ejemplar, 1,00%). Un material de matriz de interés en esta aplicación, así como para ciertas aplicaciones cosméticas, se selecciona a menudo de materiales enumerados por la FDA de los EE.UU. como reconocidos generalmente como seguros (GRAS; véase, por ejemplo, base de datos de aditivos alimentarios EAFUS: www.cfsan.fda.gov/~dms/eafus.html).

En una realización ventajosa adicional, la invención se refiere a uno o más pigmentos de ZOD incluidos en una gotita orgánica e inorgánica y fijados dentro de esta gotita. Como se muestra en la fig. 1.5, estas gotitas se usan después como cargas en un polvo, pasta o gel o también se incorporan en líquido o plástico. Para aplicaciones farmacéuticas o aplicaciones en la industria alimentaria, los pigmentos de ZOD como se describen en el presente documento pueden recubrirse con o incluirse en azúcares.

En una realización adicional, la invención se refiere a pigmentos ZOD que consisten en una capa hecha de un material con un índice de refracción que es más alto que el índice de refracción del material adyacente mientras que la capa tiene una estructura de rejilla difractiva con un periodo que es más pequeño que la longitud de onda de la luz que se reflejará en el orden de reflexión cero. Las profundidades de rejilla típicas están entre 30-300 nm, preferentemente 150 nm o menos, considerando que dicha capa actúa como una ondulación óptica y considerando el grosor de la capa de ondulación está entre 50 nm y 500 nm.

En una realización particular, los pigmentos difractivos de orden cero en la composición poseen una rejilla de

difracción con parámetro de rejilla tal que el efecto de color deseado se obtiene tan pronto como los pigmentos están incluidos en la matriz o se aplican conjuntamente con la matriz a un sustrato. Así, en una realización ventajosa adicional la invención se refiere a una matriz, tal como un revestimiento, un glaseado o una laca que comprende un pigmento ZOD como se describe anteriormente. Una matriz adecuada posee un índice óptico promedio de refracción al menos 0,25 más bajo que el índice de refracción de la capa HRI del pigmento ZOD; c.f. fig. 1.4.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a procedimientos, en particular procedimientos de producción en masa, para elaborar pigmentos ZOD como se describe en el presente documento que comprenden las etapas de i) depositar y opcionalmente microestructurar en un sustrato una primera capa que es soluble en un primer disolvente; ii) elaborar una capa de dicho pigmento ZOD por una o más etapas de deposición y opcionalmente una o más etapas de micro-estructuración; iii) disolver dicha primera capa; y v) opcionalmente someter los pigmentos ZOD obtenidos a una o más etapas de selección tal como tamaño y/o forma, en la que al menos una etapa de microestructuración tiene lugar en i) o ii). En el contexto de la presente invención, etapas de microestructuración y aquellas etapas de procedimiento son aquellas etapas de procedimiento que producen una microestructura para una de las capas elaboradas, las etapas de estampación son un ejemplo típico. En el contexto de la presente invención, procedimientos de producción en masa son aquellos procedimientos que dan como resultado grandes cantidades de pigmentos ZOD; los procedimientos rodillo a rodillo son un ejemplo típico.

De forma similar a los pigmentos de apilamiento de capa de interferencia (discutidos anteriormente), los pigmentos de ZOD se pueden obtener desprendiendo los revestimientos de índices altos después de la microestructuración y la deposición en una red flexible. Esto se puede hacer por deposición al vacío y procedimientos de estampación en área grande en procedimientos rodillo-a-rodillo ("R2R"). Equipamiento usado para procedimientos rodillo-a-rodillo se conoce en el campo y se puede usar también para los procedimientos de elaboración para pigmentos ZOD como se describe en el presente documento. Así, en una realización ventajosa, todas las etapas del procedimiento de elaboración del filtro ZOD se adaptan para ajustarse en tal procedimiento R2R. Tales procedimientos R2R se consideran ventajosos debido a sus costes de producción relativamente bajos y a su velocidad relativamente alta.

En una realización, un primer procedimiento de elaboración de un pigmento ZOD tendrá las siguientes etapas (c.f. fig. 2.2):

1. Estampación en caliente o enfriamiento de un microestructura periódica ("la rejilla") en una lámina de polímero estampable o capa en una lámina de polímero ("lámina transportadora"). Materiales adecuados para la lámina de polímero ("lámina transportadora") son polímeros termoplásticos. Por ejemplo la hoja transportadora se puede fabricar de acrilonitrilo estireno butadieno ABS, policarbonato PC, polietileno PE, polieterimida PEI, polietercetona PEK, poli(etileno-naftalato) PEN, poli(etilentereftalato) PET, poliimida PI, poli(metilmecrilato) PMMA, poli-oxometileno POM, polipropileno monoorientado MOPP, poliestireno PS, cloruro de polivinilo PVC y similares. Materiales adecuados de la capa polimérica, estampable son poli(vinilalcohol) PVA, poli(vinilpirolidona) PVP y otros materiales termoplásticos y polímeros revestibles. La herramienta maestra de rejilla usada para estampación, puede ser metálica, por ejemplo una lámina de Ni o de acetato o lámina o placa o rodillo, con o sin acabado de superficie de Cr. Ello puede fabricarse también de MoC o WC y similares. Opcionalmente la herramienta maestra parches de rejilla pequeña con bordes, que están en la forma deseada de los pigmentos.

2. La deposición de capa de HRI, típicamente por evaporación térmica, deposición de plasma, pulverización catódica o impresión de huecograbado. El grosor de la capa está entre 50 nm-500 nm.

3. Los pigmentos pueden desprenderse mecánicamente disolviendo la capa de estampación. Los pigmentos pueden disolverse en un líquido después de la deposición.

4. Los pigmentos pueden seleccionarse por tamaño y forma, para adicionalmente reducir la distribución de tamaños. Varios tamaños pueden elaborarse a la vez con esta técnica.

5. Los pigmentos ZOD o los pigmentos HRI están incluidos en una pasta, polvo o distribuidos en un líquido o plasta para estar en una forma procesable.

En una realización ventajosa, la herramienta maestra de rejilla tiene pequeños parches con bordes, que están en la forma de los pigmentos ZOD. Los filos de las rejillas bien están potenciados o bien deprimidos suficientemente, para que de ese modo cada rejilla en la herramienta maestra está bien separada. La región intermedia sirve como cuchillo para separar los pigmentos. Como el efecto de color de los pigmentos ZOD puede ser dependiente del tamaño, es necesario un control estrecho del pigmento, para resultados reproducibles y espectros de color estrechos. Tal control de tamaño se puede lograr usando una herramienta maestra de rejilla como se usa en el presente documento ya que el la forma de los pigmentos ZOD se controla en la fase donde la rejilla se elabora.

En una realización ventajosa, una capa de liberación se deposita en la lámina estampable y capa estampable o en la herramienta maestra, preferentemente en la herramienta maestra. Esta capa de liberación sirve como una capa de adhesión para la estampación o la capa HRI. Posibles ejemplos para capas de liberación son: teflón, DLC, silanos y similares.

Ejemplos de procedimientos para fabricar los presentes pigmentos ZOD incluyen así las siguientes etapas:

a) Estampación en caliente o enfriamiento de una microestructura periódica ("la rejilla") en una lámina de polímero estampable o capa estampable en una lámina de polímero;

b) Deposición de capa de HRI, típicamente por evaporación térmica, deposición de plasma, pulverización catódica o impresión de huecograbado;

5 c) disolución de la capa de estampación y/o desprendimiento de los pigmentos mecánicamente;

d) opcionalmente estrechar la superficie de distribución seleccionado pigmentos HRI de acuerdo con el tamaño adecuado y con la forma adecuada;

e) incluir los pigmentos HRI en pasta o polvo o distribuir los pigmentos HRI en un líquido o pasta.

10 No obstante existe la necesidad para un procedimiento mejorado para depositar la capa HRI de ondulación usada en pigmentos ZOD para lograr costes de producción incluso más bajos. Esto se puede lograr por procedimientos de deposición gaseosa o húmeda de sustratos con forma de copos. Los sustratos con forma de copos ("copos") hechos de un material con un índice de refracción al menos 0,25 más bajo que el de la capa de ondulación se necesitan, en los que los copos deben poseer la estructura de rejilla de sublongitud de onda al menos una una superficie. En el presente documento, se describen procedimientos para elaborar tales copos. Se describen procedimientos
15 adicionales para depositar la capa de ondulación en esos copos en procedimientos no al vacío.

Estas etapas y los materiales adecuados para ellas se describen en detalle adicional más adelante. Se hace referencia también a figura 2.1, que ilustra esquemáticamente estas etapas.

20 Etapa a): En un sustrato flexible se deposita una primera capa estampable que puede disolverse en un primer disolvente. Esto puede hacerse por ejemplo mediante recubrimiento en cortina rodillo a rodillo o mediante recubrimiento en cascada o mediante impresión de huecograbado. La velocidad de deposición con estas técnicas puede ser hasta varios miles de metros por minuto en sustratos de red flexible con una anchura de red del orden de un metro. Los materiales adecuados para los sustratos flexibles son láminas de polímeros por ejemplo PET, PEN, PP, PMMA, PS, MOPP, PE, PC y PVC. El grosor de los sustratos flexibles se puede variar en un amplio intervalo, pero está preferentemente entre 5 μm y 500 μm , especialmente preferentemente entre 12 μm y 250 μm . Tales
25 materiales están comercialmente disponibles o son obtenibles de acuerdo con procedimientos conocidos. Los materiales adecuados para la primera capa son polímeros que son estampables y solubles en un disolvente, por ejemplo derivados de poliéster o de nitrocelulosa. Los ejemplos de polímeros solubles en agua y estampables son poli(ácido acrílico) PAA, poli(cloruro de dialildimetilamonio) PDADMAC, poli(vinilpiridina) PVP o poli(vinilalcohol) PVA. El grosor d1 de la primera capa entre 50 nm y 10 μm , preferido entre 100 nm y 3 μm , especialmente preferido
30 entre 300 nm y 2000 nm. Los disolventes adecuados para esta etapa de procedimiento pueden elegirse de acuerdo con la selección del material para la primera capa. Se prefieren disolventes no perjudiciales para el medio ambiente. Típicamente, se usan, agua, etanol, isopropanol y sus mezclas.

35 Etapa b1) a continuación la estructura microscópica se stampa en la primera capa. Esto puede hacerse por ejemplo por estampación en frío o en caliente rodillo a rodillo, en la que la superficie de un rodillo lleva la microestructura periódica. Típicamente esto se hace situando una cuña de níquel alrededor de un rodillo. La microestructura periódica es según se define anteriormente. Se puede usar la forma del pigmento que define estructuras de cuchilla de filo como se describe en el primer procedimiento.

40 Etapa c1) A continuación, una segunda capa que es insoluble en el primer disolvente y transparente al menos en el intervalo espectral visible se deposita en la primera capa, en el que transparente significa que la transmisión promedio es >75%, preferida >90%. El grosor d2 de esta segunda capa debe ser más grande que la profundidad de la rejilla. Esto asegura obtener sustratos con forma de copo estables. d2 preferido está en el intervalo de 100 nm hasta 2000 nm. La deposición puede hacerse por procedimientos al vacío como por ejemplo evaporación, pulverización catódica o deposición de vapor química (CVD). Los materiales adecuados para esta segunda capa son polímeros tales como poli(p-xilileno) PPX, u óxidos de metales inorgánicos o haluros metálicos, por ejemplo MgF_2 ,
45 Al_2O_3 o SiO_2 . Las técnicas de revestimiento húmedo como revestimiento por cortina rodillo y revestimiento en cascada o impresión de huecograbado sin otra posibilidad para depositar la segunda capa. Los ejemplos de materiales que pueden ser revestidos en húmedo y que son insolubles en soluciones acuosas son nitrocelulosa NC o poliestireno PS. Si la segunda capa se deposita por deposición al vacío la segunda superficie de la segunda capa, que no está en contacto con la primera capa, puede poseer la estructura de rejilla de submicroondas. Esto se muestra en la figura 2.1a). Dependiendo del material involucrado y del grosor de la capa la profundidad de la rejilla puede o puede no diferir en ambas superficies. Si las técnica de revestimiento se usan en esta segunda superficie estarán en la mayoría de los casos no correlacionadas con la primera superficie (no mostrada en la figura 2.1a).
50

55 Etapa d1): A continuación, la segunda capa se separa del sustrato flexible poniendo en contacto la primera capa con un primer disolvente. Ta contacto puede dar como resultado una solución parcial o completa de la primera capa. La segunda capa se rompe en copos durante la etapa de disolución.

En una realización ventajosa, la etapa d1) puede fabricarse en un procedimiento rodillo a rodillo.

En una realización ventajosa, la etapa d1) puede respaldarse por tratamiento ultrasónico.

5 En una realización ventajosa, una capa porosa localizada entre el sustrato flexible y la primera capa se deposita antes o conjuntamente con la primera capa. Esta capa porosa puede respaldar la disolución de la primera capa por el primer disolvente ya que el primer disolvente puede rellenar los poros y así alcanzar la primera capa a partir del lado de sustrato flexible. La capa porosa puede depositarse por técnicas conocidas, por ejemplo como se describe en el documento EP1464511, a partir de una dispersión que contiene partículas inorgánicas, por ejemplo sílice o boemita.

10 Etapa b2): Una segunda capa, que es estampable u que es insoluble en el primer disolvente identificado, se deposita en la primera capa identificada anteriormente. d2 preferido está en el intervalo de 100 nm hasta 2000 nm. Se pueden usar las mismas técnicas de deposición que para la primera capa. La segunda capa puede depositarse a partir de microesferas que contienen dispersión acuosa. Son posibles materiales, por ejemplo látex o microesferas.

15 Etapa c2): A continuación, tiene lugar la estampación de la microestructura periódica en la segunda capa. Esto puede hacerse como se describe en b1, por ejemplo por estampación rodillo a rodillo. Si la segunda capa se hace de microesferas poliméricas la estampación en caliente, que se hace preferida sobre la temperatura de transición vítrea del material polimérico, conduce a una fusión o sellado de la capa. Así después de la estampación en caliente una capa tal es insoluble en agua aunque se deposite a partir de la solución acuosa. Dependiendo de las propiedades elásticas y plásticas del material de la primera y la segunda capa la estructura periódica está estampada en la superficie superior de la segunda capa o en ambas superficies.

20 Etapa d2) La segunda capa se separa del sustrato flexible y forma los sustratos en forma de copos como se describe anteriormente (d1).

En una realización ventajosa de este tercer procedimiento la deposición de dicha primera capa y de dicha segunda capa tiene lugar simultáneamente, por ejemplo por revestimiento en cortina o en cascada.

25 En una realización adicionalmente ventajosa de este tercer procedimiento la deposición de dicha primera capa, dicha segunda capa y dicha capa porosa tiene lugar simultáneamente, por ejemplo por revestimiento en cortina o en cascada.

30 En una realización ventajosa de ambos procedimientos el tamaño y forma de los copos se puede influir elaborando (por ejemplo estampación) puntos de ruptura predeterminados o líneas de ruptura predeterminadas en la primera o en la segunda o en ambas capas. Estos puntos de ruptura pueden ser por ejemplo líneas paralelas en dirección x y en dirección y. Se prefiere que el grosor de las líneas sea estrecho, lo que significa menor de 3 μm , especialmente menor de 1,5 μm . El espaciado entre las líneas se prefiere entre 1 μm y 100 μm , se prefiere especialmente entre 2 μm y 20 μm . Se encontró que una forma asimétrica de los pigmentos ayuda a alinear pigmentos durante el procedimiento de revestimiento de los pigmentos. Tal alineamiento es necesario para realizar un efecto de color tras rotación en productos revestidos con tales pigmentos ZOD. Tales puntos/líneas de ruptura se pueden elaborar antes, después o simultáneamente con la estampación de la microestructura ZOD. En una realización preferida, los puntos de ruptura están estampados conjuntamente con la microestructura periódica. En esta realización, la herramienta de estampación comprende la microestructura ZOD y la estructura de los pigmentos ZOD. Así, no se necesita equipamiento adicional.

35 Etapa e) Elaboración de pigmentos difractivos de orden cero: En esta etapa, el sustrato con forma de copos está revestido con una capa de ondulación que es i) transparente; ii) posee un alto índice de refracción y iii) tiene un grosor adecuado. El grosor está típicamente en el intervalo de 50 nm a 500 nm, preferido entre 80 nm y 150 nm. La transparencia se puede escoger de acuerdo con la necesidad del usuario final, típicamente valores por encima de > 75 %, preferidos < 90 %, son adecuados.

45 En muchas aplicaciones los pigmentos están incluidos en una matriz polimérica con un índice de refracción del orden de 1,5 a una longitud de onda de 550 nm. Para tales aplicaciones, la capa de longitud de onda debe hacerse de un material con un índice de refracción al menos > 1,75.

50 La capa de ondulación se puede depositar usando procedimientos conocidos. En una realización ventajosa, la capa de ondulación se deposita en un tanque de la fase líquida o gaseosa. La deposición en un tanque se considera ventajosa cuando se compara con otros procedimientos, en particular con un procedimiento al vacío, debido a su capacidad de producción a gran escala enorme y así a su bajo coste. Por ejemplo una capa HRI de óxido metálico se puede depositar en el sustrato hidrolizando los compuestos metálicos solubles en agua correspondientes. Opcionalmente la capa se puede calcinar. Los compuestos no limitantes de tales óxidos metálicos son TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 o ZnO . Todos los materiales transparentes que cumplen los requerimientos del índice de refracción y transparencia se pueden usar.

55 Figura 2.1 muestra esquemáticamente la deposición a partir de la solución de una capa de ondulación en sustratos con forma de copo con rejilla de sublongitud de onda en ambas superficies (2.1 a) y en solo una superficie (2.1 b). En la mayoría de los casos la capa de ondulación crece en ambas superficies de los copos.

Si los sustratos en forma de copos son suficientemente finos, lo que significa $d_2 < 2 \mu\text{m}$, preferido $d_2 < 1 \mu\text{m}$, pueden tener lugar efectos de interferencia. Así, la invención se refiere también a pigmento ZOD, en el que los pigmentos consisten en un sustrato que tiene un grosor por debajo de 2 micrómetros.

5 En el caso de sustratos en forma de copo con microestructuras periódicas en ambas superficies están presentes efectos de interferencia de dos filtros de difracción de orden cero. Esto conduce a características de reflexión más fuertes como se describe en el documento WO06/038120A. Así, la invención se refiere también a pigmento ZOD, en el que las partículas tienen una microestructura periódica en ambas superficies.

10 En el caso de sustratos con forma de copo con la microestructura periódica en solo una superficie la deposición de la capa de índice de refracción alto en ambas superficies conduce a pigmentos con un filtro ZOD en una superficie y una capa de ondulación plana en la otra superficie. En este caso los efectos de interferencia de un filtro difractivo de orden cero y una capa de ondulación fina tienen lugar. Por ejemplo la luz que se propaga en la capa de ondulación agujereada del filtro ZOD puede acoplarse a la capa de ondulación plana.

15 Los pigmentos se incorporan en cosméticos, preparaciones de cuidado personal, colorantes tales como pinturas y tintas y composiciones de revestimiento en campos como identificación, autenticación y seguridad, marcado, impresión general y comercialización así como decoración, pinturas, revestimientos y cosméticos. Algunos de los pigmentos presentes, por ejemplo aquellos basados en TiO_2 , son también efectivos como absorbentes de UV y se pueden usar proporcionalmente, por ejemplo en composiciones de revestimiento o especialmente en filtros solares.

20 Los pigmentos ZOD revestidos con un polímero, oligo- o polisacárido, silicio, etc. para fabricar una partícula de polvo pequeña mezcla da en otras partículas de polvo y/o para fabricar los pigmentos presentes más fácilmente dispersables en la matriz deseada (por ejemplo acuosa o lipídica) son útiles por ejemplo en la preparación de cosméticos decorativos, lociones de filtros solares, revestimientos de base acuosa o aceitosa así como tintas.

Ejemplos de aplicaciones son cosméticos decorativos, tintas de impresión y pinturas o revestimientos para el sector del automóvil o para envasado.

25 La invención pertenece así a una composición que contiene pigmentos ZOD (de ahora en adelante referidos también como pigmentos de brillo de la invención) dispersados en una matriz que comprende un polímero orgánico natural o sintético, un tensioactivo, cera cosmética, aceite cosmético y/o alcohol cosmético. Los pigmentos ZOD presentes están preferentemente contenidos en las composiciones de la invención en una cantidad del 0,0001 al 90 % en peso de la formulación total, dependiendo del uso deseado. Ejemplos son 0,1-30 % de peso del cuerpo entre otras cosas en cosméticos decorativos y filtros solares, 0,01 al 5 % en peso corporal en composiciones de revestimiento, 0,01 al 30 40 % en peso entre otras cosas en tintas.

Los pigmentos ZOD de la invención están contenidos usualmente en forma dispersa en el material de matriz. En caso de pigmentos conformados que tienen un eje significativamente más largo que el otro (por ejemplo 2 veces o más), se pueden obtener efectos de color adicionales por orientación preferencial de los pigmentos, por ejemplo por 35 flujo en la matriz líquida, sustratos químicamente o topográficamente pre-decorados, segregación parcial, enriquecimiento por fuerzas gravitacionales, etc.

Las partículas del pigmento de brillo de acuerdo con la invención pueden, donde sea apropiado, integrarse dentro de un polímero, obtenible por ejemplo por polimerización de emulsión como se conoce de por sí en muchas variantes para partículas de tóner, o por incorporación en una dispersión termoplástica o en una dispersión polimérica o en una solución.

40 Los pigmentos de brillo de acuerdo con la invención se pueden usar para todos los propósitos habituales, por ejemplo para polímeros colorantes en la masa, revestimientos se superficie (incluyendo finales de efecto, incluyendo aquellos del sector del automóvil) y tintas de impresión y además, por ejemplo, para aplicaciones en cosméticos. Tales aplicaciones se conocen a partir de trabajos de referencia, por ejemplo "Industrial Organic Pigments" (W. Herbst and K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/Nueva York, 2ª, edición completamente revisada, 45 1997).

Los polímeros orgánicos y los polímeros relacionados generalmente útiles en combinación con los presentes pigmentos incluyen los siguientes:

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de 50 ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede reticularse), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y ultra-alto peso molecular (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Poliolefinas, es decir los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo siguiente, principalmente polietileno 55 y polipropileno, se pueden preparar por procedimientos diferentes y especialmente por los siguientes:

a) polimerización radical (normalmente a presión alta y a temperatura elevada).

b) polimerización catalítica usando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales usualmente tienen un ligando o más de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos y/o arilos que pueden estar bien π -coordinados o bien σ -coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar en la forma libre o pueden estar fijados en los sustratos, típicamente en cloruro de magnesio, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores se pueden usar por ellos mismos en la polimerización o se pueden usar activadores adicionales, típicamente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquiloanos metálicos, siendo elementos dichos metales de grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores se pueden modificar convenientemente con éster, éter, amina o grupos de éteres de sililo. Estos sistemas catalizadores se llaman usualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o catalizadores de sitio individual (SSC).

2. Mezclas de los polímeros mencionados en 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de tipos diferentes de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno de densidad baja lineal (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de densidad baja (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo etileno/norborneno similar a COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde la 1-olefina se genera in situ; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros uno con el otro y con polímeros mencionados en 1) anterior, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternantes o aleatorios de polialquileno/monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

4. Resinas de hidrocarburos (por ejemplo C₅-C₉) que incluyen modificaciones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo adherentes) y mezclas de polialquilenos y almidón.

Homopolímeros y copolímeros desde 1.-)4.) pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren polímeros atácticos. Están incluidos también polímeros de estereobloque.

5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α -metilestireno).

6. Homopolímeros y copolímeros derivados de monómeros aromáticos vinílicos incluyendo estireno, α -metilestireno, todos los isómeros de viniltolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno y vinilantraceno y mezclas de los mismos. Homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. Están incluidos también polímeros de estereobloque.

6a. Copolímeros incluyendo monómeros y comonómeros mencionados anteriormente seleccionados de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidias, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de fuerza de impacto alto de copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliácilato, un polímero de dieno, o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros en bloque de estireno tales como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de hidrogenación de polímeros mencionados en 6.), especialmente incluyendo policiclohexilietileno (PCH) preparado por poliestireno atáctico hidrogenante, a menudo referido como polivinilciclohexano (PVCH).

6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de hidrogenación de polímeros mencionados en 6a.).

Homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. Están incluidos también polímeros de estereobloque.

7. Copolímeros de injerto de ésteres aromáticos de vinilo tales como estireno o α -metilestireno, por ejemplo copolímeros de estireno en polibutadieno, estireno en polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) en polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo en polibutadieno; estireno y anhídrido maleico en polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida en polibutadieno; estireno y maleimida en polibutadieno; estireno y acrilato de alquilos o metacrilatos en polibutadieno; estireno y acrilonitrilo en terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo en poliacrilato de alquilos o polimetacrilato de alquilos, estireno y acrilonitrilo en copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros listados en 6), por ejemplo las mezclas de copolímeros conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
8. Polímeros que contienen halógenos tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado o bromado de isobutileno-isopreno (caucho halobutílico), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epiclorohidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógenos, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como copolímeros de los mismos tales como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.
9. Polímeros derivados de ácidos α,β -insaturados y derivados de los mismos tales como poliacrilatos y polimetacrilatos; polimetacrilato de metilo, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificados por impacto con acrilato de butilo.
10. Copolímeros de los monómeros mencionados en 9) entre sí o con otros monómeros saturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/alcoxiacrilato de alquilo o de acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.
11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o derivados de acilo o acetales de los mismos, por ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, maleato de polivinilo, polivinilbutiral, ftalato de polialilftalato o polialilmelamina; así como sus copolímeros con olefinas mencionadas en 1) anteriormente.
12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con éteres de bisglicidilo.
13. Poliacetales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como un comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
14. Óxidos de polifenileno y sulfuros y mezclas de óxido de polifenileno con polímeros de estireno o poliamidas.
15. Poliuretanos derivados de poliéteres con grupos terminales hidroxilo, poliésteres con grupos terminales hidroxilo o polibutadienos con grupos terminales hidroxilo por un lado y de poliisocianatos alifáticos o aromáticos por el otro, así como precursores de los mismos.
16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas empezando a partir de m-xilenodiamina y ácido adípico, poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico o/y ácido tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4'-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenisoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante procesamiento (sistemas poliamídicos RIM).
17. Poliureas, poliimidias, poliamida-imidas, polieterimidias, poliesterimidias, polihidantoínas y polibencimidazoles.
18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, por ejemplo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilolciclohexano, naftalato de polialquileno (PAN) y polihidroxibenzoatos, así como ésteres de copoliéteres en bloque derivados de poliéteres con grupos terminales hidroxilo y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.
19. Policarbonatos y poliéstercarbonatos.
20. Policetonas.
21. Polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.
22. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por un lado y fenoles, ureas y melaminas por otro lado, tales como resinas de fenol/formaldehído, resinas de urea/formaldehído y resinas de melamina/formaldehído.

23. Resinas alquídicas secantes y no secantes.

24. Resinas de poliésteres insaturados derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos vinílicos como agentes de reticulación y también modificaciones que contienen halógenos de los mismos de inflamabilidad baja.

5 25. Resinas acrílicas reticulables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo epoxiacrilatos, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.

26. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.

10 27. Resinas epoxi reticuladas derivadas de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos de bisfenol A y bisfenol F, que están reticulados con endurecedores habituales tales como anhídridos o aminas, con o sin aceleradores.

28. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y derivados homólogos químicamente modificados de los mismos, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metilcelulosa; así como celofanes y sus derivados.

15 29. Mezclas de los polímeros mencionados anteriormente (polimezclas), por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplásticos, PC/PUR termoplásticos, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

20 30. Los materiales orgánicos que se dan en la naturaleza y sintéticos que son compuestos monoméricos puros o mezclas de tales compuestos, por ejemplo aceites minerales, grasas animales y vegetales, aceites y ceras, o aceites grasas y ceras basados en ésteres sintéticos (por ejemplo ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitados) y también mezclas de ésteres sintéticos con aceites minerales en cualesquiera proporciones, típicamente aquellas usadas como composiciones de hilado, así como emulsiones acuosas de tales materiales.

25 31. Emulsiones acuosas de caucho natural o sintético, por ejemplo látex o distintos tipos de látex naturales de copolímeros de estireno carboxilado/butadieno.

30 Los pigmentos de brillo (pigmentos de efecto) de acuerdo con la invención presentan propiedades goniocromáticas ("efecto flip-flop", es decir producen diferentes colores dependiendo del ángulo de incidencia de la luz y la visión) y dan como resultado colores brillantes, altamente saturados (lustrosos). Son de acuerdo con ello muy especialmente adecuados para combinación con pigmentos convencionales, transparentes, por ejemplo pigmentos orgánicos tales como, por ejemplo, dicetopirrolpirroles, quinacridonas, dioxazinas, perilenos, isoindolinonas etc., siendo posible para el pigmento transparente tener un color similar al efecto pigmento. Se obtienen efectos de combinación especialmente interesantes, sin embargo, en analogía con, por ejemplo, documentos EP 388 932 o EP 402 943, cuando el color del pigmento transparente y aquel del pigmento de efecto son complementarios.

35 Los pigmentos de brillo de acuerdo con la invención se pueden usar con resultados excelentes para pigmentar material orgánico de alto peso molecular.

40 El material orgánico de peso molecular alto para cuya pigmentación se pueden usar los pigmentos de brillo o las composiciones de pigmento de acuerdo con la invención puede ser de origen natural o de origen sintético. Los materiales orgánicos de alto peso molecular tienen usualmente pesos aproximadamente desde 10^3 hasta 10^8 g/mol o incluso más. Pueden ser, por ejemplo, resinas naturales, aceites secantes, caucho o caseína, o sustancias naturales derivadas a partir de los mismos, tales como caucho clorado, resinas alquídicas modificadas con aceite, viscosa, ésteres o ésteres de celulosa, tales como etilcelulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa o nitrocelulosa, pero especialmente polímeros orgánicos totalmente sintéticos (plásticos termoendurecibles y termoplásticos), como se obtienen por polimerización, policondensación o poliadición. De la clase de las resinas de polimerización se pueden mencionar, especialmente, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno o poliisobutileno y también poliolefinas sustituidas, tales como productos de polimerización de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o butadieno y también productos de copolimerización de los monómeros citados, tales como especialmente ABS o EVA.

45 A partir de las series de resinas de poliadición y resinas de policondensación se pueden mencionar, por ejemplo, productos de condensación de formaldehído con fenoles, así llamados fenoplastos y productos de condensación de formaldehído con urea, tiourea o melamina, así llamados aminoplastos y los poliésteres usados como resinas de revestimiento en superficie, bien saturadas, tales como resinas alquídicas, o bien insaturadas, -tales como resinas de maleato; también poliésteres lineales y poliamidas lineales, poliuretanos o siliconas.

55 Los citados compuestos de peso molecular alto pueden estar presentes individualmente o en mezclas, en forma de masas o fusiones plásticas. Pueden estar presentes en forma de sus monómeros o en el estado polimerizado en forma disuelta como formadores de películas o aglutinantes para revestimientos de superficie o tintas de impresión,

tales como, por ejemplo, aceite de linaza hervido, nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas de melamina y resinas de urea-formaldehído o resinas acrílicas.

5 Dependiendo del propósito deseado, se ha demostrado ventajoso usar los pigmentos de brillo o las composiciones de pigmentos de brillo de acuerdo con la invención como tóners o en forma de preparaciones. Dependiendo del
 10 procedimiento de acondicionamiento o de la aplicación deseada, puede ser ventajoso añadir ciertas cantidades de agentes mejoradores de la textura al pigmento de efecto antes o después del procedimiento de acondicionamiento, dado que esto no tiene ningún efecto adverso en usar los pigmentos de efecto para colorear los materiales orgánicos de peso molecular alto, especialmente polietileno. Los agentes adecuados son, especialmente, ácidos grasos que contienen al menos 18 átomos de carbono, por ejemplo ácido esteárico o behénico, o amidas o sales metálicas de las mismas, especialmente sales de magnesio y también plastificantes, ceras, ácidos de resina, tales como ácido abiético, jabón de colofonia, alquiflenoles o alcoholes alifáticos, tales como alcohol estearílico, o compuestos 1,2-dihidroxi alifáticos que contienen desde 8 a 22 átomos de carbono, tales como 1,2-dodecanodiol y además resinas de maleato de colofonia modificadas o resinas de colofonia de ácido fumárico modificadas. Los agentes mejoradores de la textura se añaden en cantidades de preferentemente desde el 0,1 hasta el 30 % en peso, especialmente desde el 2 hasta el 15 % en peso, en base al producto final.

15 Los pigmentos de brillo de acuerdo con la invención se pueden añadir en cualquier cantidad efectiva por medio de la tintura al material orgánico de peso molecular alto que se está pigmentando. Una composición pigmentada que comprende un material orgánico de peso molecular alto y desde el 0,01 hasta el 80 % en peso, preferentemente desde el 0,1 hasta el 30 % en peso, en base al material orgánico de peso molecular alto, de un pigmento de efecto de acuerdo con la invención es ventajosa. Concentraciones desde el 1 hasta el 20 % en peso, especialmente de aproximadamente el 10 % en peso, se pueden usar a menudo en la práctica. Concentraciones altas, por ejemplo aquellas por encima del 30 % en peso, están usualmente en la forma de concentrados ("mezclas madre"), que se pueden usar como colorantes para producir materiales pigmentados que tienen un contenido en pigmentos relativamente bajo, los pigmentos de acuerdo con la invención que tienen una viscosidad extraordinariamente baja en formulaciones habituales de tal forma que pueden procesarse bien aún.

20 Para el propósito de materiales orgánicos de pigmentación, los pigmentos de efecto de acuerdo con la invención se pueden usar individualmente. Es, sin embargo, también posible, con el fin de lograr diferentes efectos de tonalidades o de color, añadir cualesquiera cantidades deseadas de otros constituyentes que imparten color, tales como pigmentos blancos, de color, negros o de efecto, a las sustancias orgánicas de peso molecular alto además de los pigmentos de efecto de acuerdo con la invención. Cuando los pigmentos de color se usan en mezcla con los pigmentos de efecto de acuerdo con la invención, la cantidad total es preferentemente desde el 0,1 al 10 % en peso, en base al material orgánico de peso molecular alto. Especialmente se proporciona goniocromicidad alta por la combinación preferida de un pigmento de efecto de acuerdo con la invención con un pigmento de color de otro color, con coloraciones fabricadas usando el pigmento de efecto y coloraciones fabricadas usando el pigmento de color que tienen, a un ángulo de medida de 10°, una diferencia en tonalidad (AH*) desde 20 hasta 340, especialmente desde 150 hasta 210.

35 Preferentemente, los pigmentos de brillo de acuerdo con la invención se combinan con pigmentos de color transparentes, siendo posible para los pigmentos de color transparentes estar presentes bien en el mismo medio o bien en un medio vecino. Un ejemplo de una disposición en la que el pigmento de efecto y el pigmento de color están ventajosamente presentes en medios vecinos es un revestimiento de superficie de efecto multicapa.

40 La pigmentación de sustancias orgánicas de peso molecular alto con los pigmentos de acuerdo con la invención se lleva a cabo, por ejemplo, mezclando un pigmento tal, donde es apropiado en forma de una mezcla madre, con los sustratos usando molinos de rodillos o aparatos de mezclado o de molienda. El material pigmentado se lleva después en la forma final deseada usando procedimientos conocidos *de por sí*, tales como calandrado, moldeado por compresión, extrusión, revestimiento, vertido o moldeo por inyección. Cualesquiera aditivos habituales en la industria de los plásticos, tales como plastificantes, cargas o estabilizadores, se pueden añadir al polímero, en cantidades habituales, antes o después de incorporación del pigmento. En particular, con el fin de producir artículos conformados no rígidos o de reducir su fragilidad, es deseable añadir plastificantes, por ejemplo ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico o ácido sebácico, a los compuestos de peso molecular alto antes de conformación.

50 Para pigmentar revestimientos de superficie y tintas de impresión, los materiales orgánicos de peso molecular alto y los pigmentos de brillo de acuerdo con la invención, donde sea apropiado conjuntamente con aditivos habituales tales como, por ejemplo, cargas, otros pigmentos, secantes o plastificantes, se dispersan o disuelven finamente en el mismo disolvente orgánico o mezcla disolvente, siendo posible para los componentes individuales disolverse o dispersarse conjuntamente y solo a partir de ahí para todos los componentes a llevarse conjuntamente.

55 Dispersión de un pigmento de efecto de acuerdo con la invención en el material orgánico de peso molecular alto que se está pigmentando y procesamiento de una composición de pigmentos de acuerdo con la invención, se llevan a cabo preferentemente sujetos a condiciones en las que solo se dan fuerzas de cizalladura relativamente débiles de forma que el pigmento de efecto no se deshace en partes más pequeñas.

Las coloraciones obtenidas, por ejemplo en plásticos, revestimientos de superficie o tintas de impresión, se

distinguen por propiedades excelentes, especialmente por saturación extremadamente alta, propiedades de resistencia destacadas y alta goniocromicidad.

5 Cuando el material de alto peso molecular que ese está pigmentando es un revestimiento de superficie, es especialmente un revestimiento de superficie de especialidad, muy especialmente un acabado del sector del automóvil.

Composiciones de revestimiento

10 Con el fin de incrementar las propiedades del pigmento de la invención en el que la mezcla se mezcla de forma conjunta en presencia de un aditivo seleccionado del grupo constituido por agentes de mejora de textura, agentes anti-floculación, agentes mejoradores de la reología o expansores y mezclas de los mismos y se añaden opcionalmente antes, durante o después del procedimiento de mezclado.

El agente mejorador de textura, antifloculante, agente mejorador de la reología y/o expansor se incorpora preferentemente en las composiciones de pigmento presentes en una cantidad desde 0,05 hasta el 30 por ciento, lo más preferentemente 0,5 al 25 por ciento, en peso en base a los pesos combinados de la mezcla de pigmentos.

15 Los agentes mejoradores de textura son especialmente útiles como un componente adicional, que mejora las propiedades de la composición de pigmentos presente. Los agentes que mejoran la textura adecuados incluyen ácidos grasos que tienen al menos 12 átomos de carbono y amidas, ésteres o sales de ácidos grasos. Los típicos agentes que mejoran la textura derivados incluyen ácidos grasos tales como ácido esteárico o ácido behénico y aminas grasas como laurilamina, o estearilamina. Además, los alcoholes grasos o alcoholes grasos etoxilados, dioles como 1,2-dioles alifáticos tales como 1,2-dodecanodiol o polioles como polivinilalcohol y aceite de semilla de
20 soja epoxidizado, ceras, ácidos de resinas y sales de ácidos de resinas son agentes que mejoran la textura adecuados. Los ácidos de colofonia y las sales de ácidos de colofonia son agentes mejoradores de la textura especialmente adecuados.

25 Los agentes antifloculantes, que pueden actuar también como agentes que mejoran la reología, por ejemplo derivados de ftalocianina de cobre, derivados de quinacridona o de dihidroquinacridona, se conocen en la industria pigmentaria. Preferentemente, el aditivo es ácido monosulfónico de quinacridona o sal de aluminio de ácido monosulfónico de quinacridona o 3,5-dimetilpirazol-1-metilquinacridona, o una mezcla de los mismos.

Las composiciones de pigmentos de la invención son adecuadas para usar como pigmentos para colorear un sustrato sólido o líquido, preferentemente un material orgánico de peso molecular alto.

30 Ejemplos de materiales orgánicos de peso molecular alto que se pueden colorear o pigmentar con las composiciones de pigmentos de la invención son éteres de celulosa y ésteres de celulosa tales como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa, butirato de celulosa, resinas naturales o resinas sintéticas tales como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, en particular resinas de urea/formaldehído y resinas de melamina/formaldehído, resinas alquídicas, resinas fenólicas, policarbonatos, poliolefinas, poliestireno, cloruro de polivinilo, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, caucho, caseína, silicona y resinas de silicona,
35 individualmente o en mezclas. Preferentemente, los materiales de alto peso molecular tienen un peso molecular en el intervalo desde 10^3 hasta 10^6 g/mol.

Preferentemente, el material orgánico de alto peso molecular es una pintura industrial o del sector de la automoción, una tinta, una tinta de seguridad, un polvo o un sistema de revestimiento curado de UV/EB.

40 Los materiales orgánicos de peso molecular alto pueden estar individualmente o como mezclas en forma de plásticos, fusiones o soluciones de hilado, barnices, pinturas o tintas de impresión. Las composiciones de pigmentos de la invención se emplean preferentemente en una cantidad del 0,1 al 30 por ciento en peso, en base al material orgánico grande a pigmentarse.

45 La pigmentación de los materiales orgánicas de peso molecular alto con las composiciones de pigmentos de acuerdo con la invención se lleva a cabo por ejemplo incorporado una composición tal, opcionalmente en forma de una mezcla madre, dentro de los sustratos usando molinos de rodillos, máquinas de mezclado o de molienda. El material pigmentado se lleva después en la forma final deseada por procedimientos que se conocen de por sí, por ejemplo calandrado, moldeado, extrusión, revestimiento, hilado, moldeo o por moldeado por inyección. Se desea a menudo incorporar plastificantes dentro de los compuestos de peso molecular alto antes de procesar con el fin de producir moldeados no frágiles o para disminuir su fragilidad. Los plastificantes adecuados son por ejemplo ésteres
50 de ácido fosfórico ácido ftálico o ácido sebácico. Los plastificantes se pueden incorporar antes o después del funcionamiento de la composición en los polímeros.

55 Las condiciones de pigmento de la invención son adecuadas como colorantes en polvos y en materiales de revestimiento en polvo, especialmente en materiales de revestimiento en polvo pulverizable triboeléctricamente o electrocinéticamente que se usan para revestir las superficies o artículos fabricados, por ejemplo, de metal, madera, plástico, vidrio, cerámica, hormigón, material textil, papel o caucho. Como resinas de revestimiento en polvo es típico usar resinas epoxi, resinas de poliésteres que contienen carboxilo e hidroxilo, resinas de poliuretano y resinas

acrílicas conjuntamente con endurecedores habituales. Las combinaciones de resina se usan también. Por ejemplo, las resinas epoxi se usan frecuentemente en combinación con resinas de poliéster que contienen carboxilo e hidroxilo. Los ejemplos de componentes endurecedores típicos (dependiendo del sistema de resina) son anhídridos ácidos, imidazoles y también dicianamida y sus derivados, isocianatos bloqueados, bisaciluretanos, resinas fenólicas y resinas de melamina, isocianuratos de triglicidilo, oxazolininas y ácidos dicarboxílicos.

Cosméticos y cuidado personal

Así, en un aspecto, la presente invención se refiere a un cosmético y una preparación o formulación de cuidado personal que comprende por ejemplo (a) desde el 0,0001 hasta el 90 % en peso de un pigmento de ZOD según se define anteriormente y (b) desde el 10 hasta el 99,9999 % de un material vehículo adecuado (cosméticamente), en base al peso total de la preparación cosmética o formulación cosmética.

La presente invención proporciona una composición cosmética que presenta por lo menos uno de los efectos siguientes, por ejemplo efectos estéticos, goniocromáticos y de volumen. Tales efectos se pueden obtener por el uso de composiciones, por ejemplo, elegidas de bases, sombras de ojos, coloretes, barras de labios, brillos de labios, labios efecto charol, rímeles y delineadores.

Las preparaciones de acuerdo con la invención son especialmente preparaciones o formulaciones que son adecuadas para maquillar los labios o la piel y para colorear el cabello o las uñas.

Las preparaciones cosméticas son, por ejemplo, barras de labios, coloretes, bases, esmaltes de uñas y champús para el pelo.

La composición de acuerdo con la presente invención puede contener también uno o más compuestos adicionales como se describe más adelante.

Alcoholes grasos

Alcoholes Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen desde 6 hasta 18, preferentemente desde 8 hasta 10 átomos de carbono que incluyen alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol cetearílico, alcohol oleílico, octildodecanol, benzoato de alcoholes de C₁₂-C₁₅, alcohol de lanolina acetilado, etc.

Ésteres de alcoholes grasos

Ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₄ lineales con alcoholes C₃-C₂₄ lineales, ésteres de ácidos carboxílicos C₆-C₁₃ ramificados con alcoholes grasos C₆-C₂₄ lineales, ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₄ lineales con alcoholes ramificados, especialmente 2-etilhexanol, ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos con alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados, especialmente malatos de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (por ejemplo propilenglicol, diol dimérico o triol trimérico) y/o alcoholes de Guerbet, por ejemplo ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúrico y mezclas de grado técnico de los mismos (obtenidas, por ejemplo, en la eliminación a presión de grasas y aceites naturales, en la reducción de aldehídos a partir de oxosíntesis de Roelen o en la dimerización de ácidos grasos insaturados) con alcoholes, por ejemplo, alcohol isopropílico, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isosteárico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinico, alcohol linoleílico, alcohol linolenílico, alcohol elaeosteárico, alcohol araquídico, alcohol gadoleílico, alcohol behénico, alcohol erucílico y alcohol brasídico y mezclas de grado técnico de los mismos (obtenidas, por ejemplo, en la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos de grado técnico en base a grasas y aceites o aldehídos a partir de oxosíntesis de Roelen y como fracciones monoméricas en la dimerización de alcoholes grasos insaturados).

Ejemplos de tales aceites de ésteres son isopropilmiristato, isopropilpalmitato, isopropilestearato, isopropilisostearato, isopropiloleato, n-butilestearato, n-hexilaurato, n-decilooleato, isoocilestearato, isononilestearato, isononanoato de isononilo, 2-etilhexilpalmitato, 2-hexilaurato, 2-hexildecilestearato, 2-octildodecilpalmitato, oleiloleato, oleilerucato, eruciloleato, erucilerucato, octanoato de cetearilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, acetato de cetilo, miristato de miristilo, behenato de miristilo, oleato de miristilo, estearato de miristilo, palmitato de miristilo, lactato de miristilo, dicaprilato/caprato de propilenglicol, heptanoato de estearilo, malato de diisosteárico, hidroxiestearato de octilo, etc..

Triglicéridos naturales o sintéticos incluyendo ésteres de glicerilo y derivados

Di- o tri-glicéridos, basados en ácidos grasos C₆-C₁₈, modificados por reacción con otros alcoholes (triglicérido caprílico/triglicérido cáprico, glicéridos de germen de trigo, etc.). Ésteres de ácidos grasos de poliglicerina (poliglicerilo-n tal como caprato de poliglicerilo-4, isoestearato de poliglicerilo-2, etc. o aceite de ricino, aceite vegetal hidrogenado, aceite de almendras dulces, aceite de germen de trigo, aceite de sésamo, aceite de semilla de algodón

hidrogenado, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de maíz, aceite de ricino hidrogenado, manteca de karité, manteca de cacao, aceite de semilla de soja, aceite de visón, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de nuez de macadamia, aceite de oliva, sebo hidrogenado, aceite de hueso de albaricoque, aceite de avellana, aceite de borraja, etc.

- 5 Ceras que incluyen ésteres de ácidos grasos de cadena larga así como compuestos que tienen propiedades similares a la cera, por ejemplo, cera de carnauba, cera de abejas (blanca o amarilla), cera de lanolina, cera de candelilla, ozoquerita, cera del Japón, cera de parafina, cera microcristalina, ceresina, cera de ésteres cetearílicos, cera de bajas sintética etc., o ceras hidrófilas tales como alcohol cetearílico o glicéridos parciales.

Aceites de hidrocarburos:

- 10 Aceite mineral (ligero o pesado), petrolato (amarillo o blanco), cera microcristalina, compuestos parafínicos o isoparafínicos, moléculas isoparafínicas hidrogenadas como polidecenos y polibuteno, poliisobuteno hidrogenado, escualano, isohexadecano, isododecano y otros de origen vegetal o animal.

Compuestos adicionales incluyen:

- 15 Siliconas o siloxanos (polisiloxanos organosustituídos), incluyendo siloxanos (por ejemplo cíclicos o poliméricos), compuestos de silanol dimeticonoles, elastómeros de siliconas y resinas de siliconas, siloxanos alquil-modificados (AMS),

Aceites perfluorados o fluorados,

Agentes super-engrasantes,

Ceras perlescentes,

- 20 Productos activos antiarrugas, incluyendo D-aminoácidos y L-aminoácidos conteniendo azufres, compuestos de vitamina B, etc.

Agentes aclaradores de la piel,

- 25 Ingredientes activos desodorantes, por ejemplo, antitranspirante, inhibidores de esterasa, ingredientes activos antibacterianos incluyendo quitosano, fenoxietanol, gluconato de clorhexidina, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol (Triclosán®),

Reguladores de consistencia/espesantes-modificadores de reología, tales como espesantes naturales, espesantes minerales, modificadores de reología sintéticos, derivados de fosfolípidos;

Polímeros, por ejemplo polímeros catiónicos tales como polímeros derivados de celulosa catiónicos, polímeros aniónicos, zwiteriónicos, anfóteros y no iónicos;

- 30 Agentes hidrotropicos

Aceites de perfumes

- 35 Emulsionantes, tales como emulsionantes O/W, emulsionantes W/O, emulsionantes no iónicos tales como componentes modificados de PEG, emulsionantes aniónicos, emulsionantes de silicona (particularmente adecuada para emulsiones W/Si); véanse componentes correspondientes publicados el 25 de octubre, 2005 en ip.com con el identificador IPCOM000130489D para detalles adicionales.

Los pigmentos de brillo se pueden usar individualmente o en forma de mezclas. Es, además, posible usar los pigmentos de brillo conjuntamente con otros pigmentos y/o colorantes.

Las preparaciones y formulaciones cosméticas de acuerdo con la invención contienen preferentemente el pigmento de brillo en una cantidad desde el 0,005 hasta el 50 % en peso, en base al peso total de la preparación.

- 40 Los materiales adecuados para las preparaciones cosméticas y formulaciones de acuerdo con la invención incluyen los materiales habituales usados en tales composiciones.

Las preparaciones y formulaciones cosméticas de acuerdo con la invención pueden estar en forma de, por ejemplo, barras, pomadas, cremas, emulsiones, suspensiones, dispersiones, polvos o soluciones. Son, por ejemplo, barras de labios, preparaciones de rímel, coloretes, sombras de ojos, bases, delineadores, polvo o esmaltes de uñas.

- 45 Si las preparaciones están en forma de barras, por ejemplo barras de labios, sombras de ojos, coloretes o bases, las preparaciones constan de una parte considerable de componentes grasos, que pueden consistir en una o más ceras, por ejemplo ozoquerita, lanolina, alcohol de lanolina, lanolina hidrogenada, lanolina acetilada, cera de lanolina, cera de abejas, cera de candelilla, cera microcristalina, cera de carnauba, alcohol cetílico, alcohol estearílico, manteca de cacao, ácidos grasos de lanolina, parafina, gelatina de petróleo, mono-, di- o triglicéridos o

ésteres grasos de los mismos que son sólidos a 25 °C, ceras de siliconas, tales como meticulosamente-oxipolisiloxano y poli(dimetilsiloxi)-estearoxisiloxano, monoetanolamina de ácido esteárico, colofonia y derivados de la misma, tales como abietatos de glicol y abietatos de glicerol, aceites hidrogenados que son sólidos a 25 °C, glicéridos de azúcares y oleatos, miristatos, lanolatos, estearatos y dihidroxiestearatos de calcio, magnesio, circonio y aluminio.

El componente graso puede también consistir en una mezcla de al menos una cera y al menos un aceite, en cuyo caso los siguientes aceites, por ejemplo, son adecuados: aceite de parafina, aceite de purcelina, perhidroescualeno, aceite de almendras dulces, aceite de aguacate, aceite de María, aceite de ricino, aceite de sésamo, aceite de jojoba, aceites minerales que tienen un punto de ebullición aproximadamente desde 310 hasta 410 °C, aceites de silicona, tales como dimetilpolisiloxano, alcohol linoleílico, alcohol linolenílico, alcohol oleílico, aceites de granos de cereales, tales como aceite de germen de trigo, lanolato de isopropilo, palmitato de isopropilo, miristato de isopropilo, miristato de butilo, miristato de cetilo, estearato de hexadecilo, estearato de butilo, oleato de decilo, glicéridos de acetilo, octanoatos y decanoatos de alcoholes y polialcoholes, por ejemplo de ricinoleatos de alcoholes y polialcoholes, por ejemplo de alcohol cetílico, alcohol isostearílico, lanolato de isocetilo, adipato de isopropilo, laurato de hexilo y octildodecanol.

Los componentes grasos en tales preparaciones en forma de palos pueden generalmente constituir hasta el 99,91 % en peso del peso total de la preparación.

Las preparaciones y formulaciones cosméticas de acuerdo con la invención pueden comprender adicionalmente constituyentes adicionales, tales como, por ejemplo, glicoles, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, monoalcanolaminas, productos poliméricos no coloreados, cargas inorgánicas u orgánicas, conservantes, filtros de UV u otros coadyuvantes y aditivos habituales en cosméticos, por ejemplo un di- o tri-glicérido natural o sintético o parcialmente sintético, un aceite mineral, un aceite de silicona, una cera, un alcohol graso, un alcohol de Guerbet o éster del mismo, un ingrediente activo cosmético funcional lipófilo, incluyendo filtros de protección solar, o una mezcla de tales sustancias.

Un ingrediente activo cosmético funcional lipófilo adecuado para cosméticos cutáneos, una composición de ingrediente activo o un extracto de ingrediente activo es un ingrediente que está aprobado o una mezcla de ingredientes que está aprobada para aplicación dérmica o tópica. A modo de ejemplo se pueden citar los siguientes:

-ingredientes activos que tienen una acción limpiadora en la superficie de la piel y el pelo; estos incluyen todas las sustancias que sirven para limpiar la piel, que tienen una acción limpiadora sobre la superficie de la piel y el cabello; estas incluyen todas las sustancias que sirven para limpiar la piel, tales como aceites, jabones, detergentes sintéticos y sustancias sólidas;

-ingredientes activos que tienen una acción desodorante e inhibidora de la transpiración: incluyen antitranspirantes basados en sales de aluminio o en sales de cinc, desodorantes que comprenden sustancias bactericidas o bacteriostáticas, por ejemplo triclosán, hexaclorofeno, alcoholes y sustancias catiónicas, tales como, por ejemplo sales de amonio cuaternario y absorbentes del olor, por ejemplo @Grillocin (combinación de ricinoleato de cinc y diversos aditivos) o citrato de trietilo (opcionalmente en combinación con un antioxidante, tal como, por ejemplo, hidroxitolueno de butilo) o resinas de intercambio iónico;

-ingredientes activos que ofrecen protección contra la luz del sol (filtros de UV): ingredientes activos adecuados son sustancias de filtro (filtros solares) que son capaces de absorber la radiación UV de la luz del sol y convertirla en calor; dependiendo de la acción deseada, se prefieren los siguientes agentes de protección lumínica: agentes de protección lumínica que absorben selectivamente la radiación UV de alta energía que causa quemaduras solares en el intervalo de aproximadamente desde 280 hasta 315 nm (absorbedores de UV-B) y transmiten la longitud de onda más larga de, por ejemplo, desde 315 hasta 400 nm (intervalo UV-A), así como agentes de protección lumínica que absorben solo la radiación de longitud de onda más larga del intervalo de UV-A desde 315 hasta 400 nm (absorbedores de UV-A);

-agentes de protección de la luz adecuados son, por ejemplo, absorbedores de UV orgánica de la clase de los derivados del ácido p-aminobenzoico, derivados del ácido salicílico, derivados de benzofenona, derivados de dibenzoilmetano, derivados de acrilato de difenilo, derivados de benzofurano, absorbedores de UV polimérica que comprenden uno o más radicales de organosilicio, derivados del ácido cinámico, derivado de alcanfor, derivados de trianilino-s-triazina, ácido fenil-bencimidazolsulfónico y sales del mismo, antranilatos de mentilo, derivados de benzotriazol, y/o un micropigmento inorgánico seleccionado de TiO₂ revestido de óxido de aluminio o de dióxido de silicio, óxido de cinc o mica; en los que las sustancias de filtro de UV se enumeran a continuación:

Nombre químico	N.º CAS
(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	36861-47-9
1,7,7-trimetil-3-(fenilmetileno)biciclo[2.2.1]heptan-2-ona	15087-24-8

ES 2 522 914 T3

(2-hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
2,4-dihidroxibenzofenona	131-56-6
2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
2-hidroxi-4-metoxibenzofenona;	131-57-7
Ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico	4065-45-6
2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
Ácido alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-sulfónico y sus sales	56039-58-8
1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]anilinio sulfato de metilo;	52793-97-2
3,3,5-trimetilciclohexil-2-hidroxibenzoato	118-56-9
p-metoxicinamato de isopentilo	71617-10-2
Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
Salicilato de mentilo	89-46-3
2-ciano,3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo	6197-30-4
4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo	21245-02-3
4-metoxicinamato de 2-etilhexilo	5466-77-3
Salicilato de 2-etilhexilo	118-60-5
Ácido benzoico, 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triiltriimino)tris-, tris(2-etilhexil)éster; 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina	88122-99-0
Ácido 4-aminobenzoico	150-13-0
Ácido benzoico, 4-amino-, éster etílico, polímero con oxirano	113010-52-9
Ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfónico	27503-81-7
2-propenamida, homopolímero N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2.2.1]hept-2-ilideno)metil]fenil]metil]-	147897-12-9
Salicilato de trietanolamina	2174-16-5
3,3'-(1,4-fenilendimetileno)bis[ácido 7,7-dimetil-2-oxo-biciclo[2.2.1]heptano-1-metanosulfónico]	90457-82-2
Dióxido de titanio	13463-67-7
Óxido de cinc	1314-13-2
2,2'-metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina	187393-00-6
Ácido 1H-benzimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-, sal disódica	180898-37-7
Ácido benzoico, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-diil]diimino]bis-, bis(2-etilhexil)éster	154702-15-5
Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-	155633-54-8

Dimeticodietilbezalmonato	207574-74-1
Ácido bencensulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal monosódica	92484-48-5
Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, éter hexílico	302776-68-7
1-dodecanamino, N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]N,N-dimetil-, sal con ácido 4-metilbencensulfónico (1:1)	156679-41-3
1-propanamino, N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)amino]-, cloruro	177190-98-6
Ácido 1H-benzimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenileno)bis-	170864-82-1
1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-metoxifenil)-	7753-12-0
1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]fenil]-	208114-14-1
1-propanamino, 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]N,N-dietil-N-metil-, sulfato de metilo (sal)	340964-15-0
Ácido 2-propenoico, 3-(1H-imidazol-4-il)-	104-98-3
Ácido benzoico, 2-hidroxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil]-éster	94134-93-7
1,2,3-propanotriol, 1-(4-aminobenzoato)	136-44-7
Ácido bencenoacético, 3,4-dimetoxi-a-oxo-	4732-70-1
Ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, éster etílico	5232-99-5
Ácido antranílico, éster p-ment-3-ílico	134-09-8
Sal monosódica del ácido 2,2'-bis(1,4-fenileno)-1H-benzimidazol-4,6-disulfónico o tetrasulfonato disódico de fenildibenzimidazol o Heliopán AP	349580-12-7

-ingredientes activos contra insectos (repelentes) son agentes que se desean para evitar que los insectos toquen la piel y lleguen a ser activos allí; repelen a los insectos y se evaporan lentamente; el repelente más frecuentemente usado es dietiltoluamida (DEET); otros repelentes comunes se encontrarán en "Pflegekosmetik" (W. Raab y U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/Nueva York, 1991) en la página 161;

- 5 -ingredientes activos para protección contra influencias químicas y mecánicas: estos incluyen todas las sustancias que forman una barrera entre la piel y sustancias externas dañinas, tales como, por ejemplo, aceites de parafina, aceites de silicona, aceites vegetales, productos de PCL y lanolina para protección contra soluciones acuosas, agentes formadores de películas, tales como alginato de sodio, alginato de trietanolamina, poliacrilatos, alcohol polivinílico o éteres celulosa para protección contra el efecto de disolventes orgánicos, o sustancias basadas en aceites minerales, aceites vegetales o aceites de silicona como "lubricantes" para protección contra tensiones mecánicas graves sobre la piel;

-sustancias humectantes: las siguientes sustancias, por ejemplo, se usan como agentes de control de humedad (humectantes): lactato de sodio, urea, alcoholes, sorbitol, glicerol, propilenglicol, colágeno, elastina y ácido macarrónico;

- 15 -ingredientes activos que tienen un efecto queratolítico: peróxido de benzoico, ácido retino, azufre coloidal y resorcinol;

-agentes antimicrobianos, tales como, por ejemplo, triclosán o compuestos de amonio cuaternario;

- 20 -vitaminas aceitosas o solubles en aceite o derivados de vitaminas aceitosas o solubles en aceite que se pueden aplicar dérmicamente: por ejemplo vitamina A (retinol en forma de ácido libre o derivados del mismo), pantenol, ácido pantoténico, ácido fólico y combinaciones de los mismos, vitamina E (tocoferol), vitamina F; ácidos grasos esenciales; o niacinamida (amida de ácido nicotínico);

-extractos de placenta basados en vitaminas: composiciones del ingrediente activo que comprenden especialmente vitaminas A, C, E, B₁, B₂, B₆, B₁₂, ácido fólico y biotina, aminoácidos y enzimas así como compuestos de los elementos traza magnesio, silicio, fósforo, calcio, manganeso, hierro o cobre;

- 25 -complejos de reparación de la piel: obtenibles de cultivos inactivados y desactivados de bacterias del grupo de los bifidus;

-plantas y extractos de plantas: por ejemplo árnica, aloe, líquen de barba, hiedra, ortiga, ginseng, alheña, manzanilla, caléndula, romero, salvia, cola de caballo o tomillo;

-extractos animales: por ejemplo jalea real, propóleos, proteínas o extractos del timo;

- 5 -aceites cosméticos que pueden aplicarse dérmicamente: ésteres de glicerol no iónicos, por ejemplo Migliol 812, aceite de hueso de albaricoque, aceite de aguacate, aceite de babasu, aceite de semilla de algodón, aceite de borraja, aceite de cardo, aceite de cacahuete, gamma-orizanol, aceite de rosa mosqueta, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de semilla de grosella negra, aceite de jojoba, aceite de hueso de cereza, aceite de salmón, aceite de linaza, aceite de semilla de maíz, aceite de nuez de macadamia, aceite de almendra, aceite de onagra, aceite de visón, aceite de oliva, aceite de nuez pacana, aceite de hueso de melocotón, aceite de pistacho, aceite de colza, aceite de semilla de arroz, aceite de ricino, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de semilla de soja, aceite de girasol, aceite del árbol del té, aceite de semilla de uva o aceite de germen de trigo.

Las preparaciones en forma de barra son preferentemente anhidras pero pueden en ciertos casos comprender una cierta cantidad de agua que, sin embargo, en general no excede el 40 % en peso, en base al peso total de la preparación cosmética.

- 15 Si las preparaciones y formulaciones cosméticas de acuerdo con la invención están en forma de productos semisólidos, es decir en forma de pomadas o cremas, pueden asimismo ser anhidras o acuosas. Tales preparaciones y formulaciones son, por ejemplo, rímeles, delineadores, bases, coloretes, sombras de ojos, o composiciones para tratar ojeras.

- 20 Si, por otro lado, tales pomadas o cremas son acuosas, son especialmente emulsiones del tipo agua en aceite o del tipo aceite en agua que comprenden, aparte del pigmento, desde el 1 al 98,8 % en peso de la fase grasa, desde el 1 al 98,8 % en peso de la fase acuosa y desde el 0,2 al 30 % en peso de un emulsionante.

Tales pomadas y cremas pueden comprender adicionalmente aditivos convencionales, tales como, por ejemplo, perfumes, antioxidantes, conservantes, agentes formadores de gel, filtros de UV, colorantes, pigmentos, agentes perlescentes, polímeros no de color así como cargas inorgánicas u orgánicas.

- 25 Si las preparaciones están en forma de un polvo, consisten sustancialmente de una carga mineral o inorgánica u orgánica tal como, por ejemplo, talco, caolín, almidón, polvo de polietileno o polvo de poliamida, así como coadyuvantes tales como aglutinantes, colorantes, etc..

Tales preparaciones pueden comprender asimismo diversos coadyuvantes empleados convencionalmente en cosméticos, tales como fragancias, antioxidantes, conservantes, etc..

- 30 Si las preparaciones y formulaciones cosméticas de acuerdo con la invención son esmaltes de uñas, consisten esencialmente en nitrocelulosa y un polímero natural o sintético en forma de una solución en un sistema disolvente, siendo posible para la solución comprender otros coadyuvantes, por ejemplo agentes perlescentes. En esa realización, el polímero de color está presente en una cantidad de aproximadamente desde el 0,1 hasta el 5 % en peso.

- 35 Las preparaciones y formulaciones cosméticas de acuerdo con la invención se pueden usar también para colorear el cabello, en cuyo caso se usan en forma de champúes, cremas o geles que están compuestos de las sustancias de base empleadas convencionalmente en la industria de los cosméticos y un pigmento de acuerdo con la invención.

Las composiciones para colorear el cabello pueden comprender por lo tanto cualquier ingrediente activo, aditivo o coadyuvante conocido para tales preparaciones.

- 40 Los coadyuvantes que son adecuados para tales formulaciones son en general habituales en el campo de la coloración capilar, tales como por ejemplo tensioactivos o surfactantes, disolventes, bases, ácidos, perfumes, coadyuvante polimérico, espesantes y fotoestabilizadores.

- 45 La composición para colorear el cabello en muchos casos comprende al menos un tensioactivo. Tensioactivos adecuados son aniónicos, zwitteriónicos, anfólicos, no iónicos y catiónicos. En muchos casos, sin embargo, se ha demostrado ventajoso seleccionar los tensioactivos a partir de tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos y no iónicos,

- 50 Los tensioactivos aniónicos adecuados para usar en las composiciones para dar coloración al cabello incluyen todas las sustancias activas de superficie aniónicas que son adecuadas para usar en el cuerpo humano. Tales sustancias se caracterizan por un grupo aniónico que confiere solubilidad en agua, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipófilo que tiene aproximadamente desde 10 hasta 22 átomos de carbono. Además, pueden estar presentes en la molécula grupos de éteres de glicoles o de poliglicoles, grupos éster, éter y amida y también grupos hidroxilo. Los siguientes son ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados, cada uno en forma de sales de sodio, potasio o amonio o sales de mono-, di- o tri-alcanolamio que tienen 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol:

-ácidos grasos lineales que tienen desde 10 hasta 22 átomos de carbono (jabones),

ES 2 522 914 T3

- éter de ácidos carboxílicos de fórmula $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, en los que R es un grupo alquilo lineal que tiene desde 10 hasta 22 átomos de carbono y $x = 0$ o desde 1 hasta 16,
- sarcósidos de acilo que tienen desde 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- tauridas de acilo que tienen desde 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- 5 -isotiocinatos de acilo que tienen desde 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- ésteres de mono y dialquilo sulfosuccínicos que tienen desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y ésteres de monoalquilpolioxiétilo sulfosuccínicos que tienen desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y desde 1 hasta 6 grupos oxietilo,
- sulfonatos de alcano lineales que tienen de 12 a 18 átomos de carbono,
- 10 -sulfonatos de α -olefina lineales que tienen desde 12 hasta 18 átomos de carbono,
- ésteres metílicos de α -sulfoácidos grasos de ácidos grasos que tienen desde 12 hasta 18 átomos de carbono,
- sulfatos de alquilo y sulfatos de éteres alquilpoliglicólicos de fórmula $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, en los que R' es un grupo alquilo preferentemente lineal que tiene desde 10 hasta 18 átomos de carbonos y $x' = 0$ o desde 1 hasta 12,
- 15 -mezclas de hidroxisulfonatos activos de superficie de acuerdo con el documento DE-A-3 725 030, especialmente página 3, líneas 40 a 55,
- éteres de hidroxialquilpolietilenglicol y/o de hidroxialquilenopropilenglicol de acuerdo con el documento DE-A-3 723 354, especialmente página 4, líneas 42 a 62,
- sulfonatos de ácidos grasos insaturados que tienen desde 12 hasta 24 átomos de carbono y desde 1 a 6 dobles enlaces de acuerdo con el documento DE-A-3 926 344, especialmente página 2, líneas 36 a 54,
- 20 -ésteres de ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que son productos de adición de aproximadamente desde 2 hasta 15 moléculas de óxido de etileno y/o óxido de propileno con alcoholes grasos que tienen desde 8 hasta 22 átomos de carbono, o
- tensioactivos aniónicos, según se describen en el documento WO 00/10518, especialmente página 45, línea 11 a página 48, línea 3.
- 25 Los tensioactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilpoliglicol y ácidos carboxílicos de éter que tienen desde 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos de éter glicol en la molécula y también especialmente sales de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} saturados y especialmente insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isosteárico y ácido palmítico.
- Los compuestos activos de superficie que llevan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $-COO^-$ o $-SO_3^-$ en la molécula se denominan tensioactivos zwitteriónicos. Los tensioactivos zwitteriónicos que son especialmente adecuados son los así llamados betaínas, tales como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo, glicinato de cocoalquildimetilamonio,
- 30 glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropil-dimetilamonio y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolininas que tienen desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y también glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo. Un tensioactivo híbrido preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido por el nombre CTFA cocoamidopropilbetaína. Se entiende que tensioactivos anfólics quiere decir compuestos activos de superficie que, además de un grupo alquilo o acilo C_8-C_{18} , contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo $-COOH$ o $-SO_3H$ en la molécula y son capaces de formar sales minerales internas. Ejemplos de tensioactivos anfólics adecuados incluyen N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutílicos, ácidos 2-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y alquilaminoacéticos, teniendo cada uno aproximadamente desde 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfólics a los que se da preferencia especial son N-cocoalquil-aminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina $C_{12}-C_{18}$.
- 40
- 45 Tensioactivos no iónicos se describen en el documento WO 00/10519, especialmente página 45, línea 11 a página 50, línea 12.
- Tensioactivos no iónicos contienen como el grupo hidrófilo, por ejemplo, un grupo polioliol, un grupo de éter de polialquilenglicol o una combinación de grupos éteres de polioliol y de poliglicol.
- Tales compuestos son, por ejemplo:
- 50 -los productos de adición desde 2 hasta 30 mol de óxido de etileno y/o desde 0 a 5 mol de óxido de propileno con

alcoholes grasos lineales que tienen desde 8 hasta 22 átomos de carbono, con ácidos grasos que tienen desde 12 hasta 22 átomos de carbono y con alquifenoles que tienen desde 8 hasta 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,

-mono- y di-ésteres de ácidos C₁₂-C₂₂ de productos de adición desde 1 hasta 30 mol de óxido de etileno con glicerol,

-alquil C₈-C₂₂-mono- y -oligo-glicósidos y análogos etoxilados de los mismos,

5 -productos de adición desde 5 hasta 60 moles de óxido de etileno con aceite de ricino y aceite de ricino hidrogenado,

-productos de adición de óxido de etileno con ésteres de sorbitán de ácidos grasos,

-productos de adición de óxido de etileno con alcanolamidas de ácidos grasos.

Ejemplos de tensioactivos catiónicos que se pueden usar en las preparaciones (composiciones) de acuerdo con la invención son especialmente compuestos de amonio cuaternario. Se da preferencia a haluros de amonio, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio. Tensioactivos catiónicos adicionales que se pueden usar de acuerdo con la invención son hidrolisados de proteína cuaternizada.

10

También son adecuados de acuerdo con la invención aceites de silicona catiónicos, tales como, por ejemplo, los productos comercialmente disponibles Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), emulsión Dow Corning 929 (que comprende una silicona modificada por hidroxilamino, que se refiere también como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) y también Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, quaternium-80), o siliconas, como se describe en el documento WO 00/12057, especialmente página 45, línea 9 a página 55, línea 2.

15

20 Alquilamidoaminas, especialmente amidoamidas de ácidos grasos, tales como la estearilamidopropil-dimetilamina obtenible con el nombre Tego Amid® 18, se distinguen no solo por una buena acción acondicionadora sino también especialmente por su buena biodegradabilidad.

Los compuestos de ésteres cuaternarios, así llamados "estercuats", tal como los metosulfatos de metilo de hidroxialquil-dialcoilalquilamonio comercializados con el nombre comercial Stepantex®, son también muy fácilmente biodegradables.

25

Un ejemplo de un derivado de azúcar cuaternario que se puede usar como tensioactivo catiónico es el producto comercial Glucquat®100, de acuerdo con nomenclatura CTFA un "cloruro de lauril metil gluceth-10 hidroxipropil dimonio".

Los compuestos que contienen grupo alquilo usados como tensioactivos pueden ser sustancias individuales pero el uso de materias primas naturales de origen vegetal y animal se prefiere generalmente en la preparación de tales sustancias, con el resultado de que las mezclas de sustancias obtenidas tienen longitudes de cadenas de alquilo diferentes de acuerdo con el material de partida particular usado.

30

Los tensioactivos que son productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno con alcoholes grasos o derivados de tales productos de adición pueden bien ser productos que tienen una distribución homóloga "normal" o bien pueden ser productos que tienen una distribución homóloga restringida. La distribución homóloga "normal" debe entenderse que significa mezclas de homólogos obtenidas en la reacción de alcohol graso y óxido de alquilo usando metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Las distribuciones homólogas restringidas, por otro lado, se obtienen cuando, por ejemplo, hidrotalcitas, sales de metales alcalinos de éter de ácidos carboxílicos, óxidos de metales alcalinos, hidróxidos o alcoholatos se usan como catalizadores. El uso de los productos que tienen distribución homóloga restringida se puede preferir.

35

40

Los ingredientes activos preferidos adicionales de formulación de acuerdo con la presente invención, coadyuvantes y aditivos son como sigue:

-polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, copolímeros de polivinilpirrolidona y vinilpirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanos;

45 -polímeros catiónicos, tales como éteres de celulosa cuaternizados, polisiloxanos que tienen grupos cuaternarios, polímeros de dimetildialilamonio, copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, según está disponible comercialmente con el nombre Merquat® 280 y cuyo uso en coloración del cabello se describe, por ejemplo, en el documento DE-A- 4 421 031, especialmente página 2, líneas 20 a 49, o en el documento EP-A-953 334, especialmente página 27, línea 17 a página 30, línea 11, copolímeros de acrilamida/cloruro de dimetildialilamonio, metacrilato de dimetilaminoetilo dietilsulfato-cuaternizado/vinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/metocloruro de imidazolinio.

50

-alcohol polivinílico cuaternizado,

polímeros zwitteriónicos y anfóteros, tales como, por ejemplo, copolímeros de cloruro de acrilamidopropil-

- trimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo,
- 5 -polímeros aniónicos, tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de éter metilvinílico/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butilo,
- 10 -espesantes, tales como agar, goma guar, alginatos, goma xantana, goma arábica, goma karaya, harina de algarroba, gomas de linaza, dextranos, derivados de celulosa, por ejemplo metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados, tales como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas, por ejemplo bentonita o hidrocoloides totalmente sintéticos tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico, o intervalo de Salcare tal como Salcare SC80(copolímero de éter alílico de steareth-10/acrilatos), Salcare SC81 (copolímero de acrilato), Salcare SC91 y Salcare AST(copolímero de acrilatos de sodio/PPG-1 trideceth-6),
- agentes estructurantes, tales como glucosa y ácido maleico,
- 15 -compuestos acondicionadores del cabello, tales como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalinas, aceites de silicona y también compuestos acondicionadores, por ejemplo tales como aquellos descritos en el documento DE-A-19 729 080, especialmente página 2, líneas 20 a 49, documento EP-A-834 303, especialmente página 2, línea 18 a página 3, línea 2, o documento EP-A-312 343, especialmente página 2, línea 59 a página 3, línea 11,
- 20 -hidrolizados de proteínas, especialmente elastina, colágeno, queratina, proteína de leche, proteína de soja y proteína de trigo, productos de condensación de la misma con ácidos grasos y también hidrolizados de proteínas cuaternizadas,
- aceites de perfume, dimetilisorbitol y ciclodextrinas,
- solubilizantes, tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y dietilenglicol,
- ingredientes activos anti-caspa, tales como piroctonas, olaminas y olamina de cinc,
- 25 -sustancias adicionales para ajustar el valor del pH,
- ingredientes activos tales como pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidonacarboxílicos y sales de los mismos, extractos de plantas y vitaminas,
- colesterol,
- 30 -fotoestabilizadores y absorbedores de UV, como se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-819 422, especialmente página 4, líneas 34 a 37,
- reguladores de consistencia, tales como ésteres de azúcares, ésteres de polioles o ésteres alquílicos de polioles,
- grasas y ceras, tales como espermaceti, cera de abejas, cera montana; parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos,
- alcanolamidas grasas,
- 35 -polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular desde 150 hasta 50000, por ejemplo tales como aquellos descritos en el documento EP-A-801 942, especialmente página 3, líneas 44 a 55,
- agentes de complejación, tales como EDTA, NTA y ácidos fosfónicos,
- 40 -sustancias de hinchazón y penetración, tales como polioles y éteres de polioles, como se enumeran de forma extensiva, por ejemplo, en el documento EP- A-962 219, especialmente página 27, líneas 18 a 38, por ejemplo glicerol, propilenglicol, éter monoetilico de propilenglicol, butilglicol, alcohol bencílico, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidinas, ureas y también fosfatos primarios, secundarios y terciarios, imidazoles, taninos, pirrol,
- opacificadores, tales como látex,
- agentes perlescentes, tales como mono- y di-estearato de etilenglicol,
- 45 -propulsores, tales como mezclas de propano-butano, N₂O, éter dimetilico, CO₂ y aire y además
- antioxidantes,
- polioles o poliéteres, como se describen en el documento EP-A-962 219, especialmente página 27, líneas 14 a 38,

-polímeros espesantes, como se describen en el documento EP-A-970 684, especialmente página 48, línea 16 a página 51, línea 4,

-polímeros que contienen azúcares, como se describen en el documento EP-A-970 687, especialmente página 28, línea 17 a página 29, línea 23,

- 5 -sales de amonio cuaternarias, como se describen en el documento WO 00/10517, especialmente página 44, línea 16 a página 46, línea 23.

El uso de los absorbedores de UV puede proteger eficazmente el cabello natural y secado de los rayos dañinos del sol e incrementar la resistencia a lavado del cabello secado.

Los absorbedores de UV preferidos en las composiciones para coloración del cabello son:

- 10 -absorbedores UV de benzotriazol catiónicos como por ejemplo se describen en el documento WO 01/36396 especialmente en página 1, línea 20 a página 2, línea 24 y se prefiere en página 3 a 5 y en páginas 26 a 37, o

-UV de benzotriazol catiónicos en combinación con antioxidantes como se describen en el documento WO 01/36396, especialmente en página 11, línea 14 a página 18, o

- 15 -absorbedores UV en combinación con antioxidantes como se describen en la Patente de los EE.UU. 5 922 310, especialmente en columna 2, líneas 1 a 3,

absorbedores UV en combinación con antioxidantes como se describen en la Patente de los EE.UU. 4 786 493, especialmente en columna 1, 42 a columna 2, línea 7 y se prefiere en columna 3, 43 a columna 5, línea 20, o

-combinación de absorbedores de UV como se describen en la Patente de los EE.UU. 5 830 441, especialmente en columna 4, líneas 53 a 56, o

- 20 -combinación de absorbedores de UV como se describen en el documento WO 01/36396, especialmente en página 11, líneas 9 a 13, o

-derivados de triazina proporcionan protección de UV eficaz como se describe en el documento WO 98/22447, especialmente en página 1, línea 23 a página 2, línea 4 y se prefiere en página 2, línea 11 a página 3, línea 15 y lo más preferido en páginas 6 a 7 y 12 a 16, o

- 25 -combinación de las formulaciones cosméticas como se describen en el documento WO 98/22447 con uno o más filtros UV adicionales como se describen en las siguientes patentes:

(abreviaturas T: tabla, R: fila, Comp: compuesto, Ej: compuesto(s) de ejemplo de patente, p = página; pp = páginas)

Documento EP 895776	Comp. en filas 48-58, p 3; R 25+33, p 5
Documento WO 9220690	compuesto polimérico en Ejemplos 3-6
Documento EP 1000950	Comp. en Tabla 1, pp 18-21
Documento EP 1060734	T 1-3, pág. 11-14.
Documento EP 1059082	Ej. 1, T 1, pp 9-11
Documento EP 1008586	Ej. 1-3, pp 13-15
Documento EP 1005855	T 3, p 13
Documento EP 1129695	Ej. 1-7, pp 13-14
Documento EP 967200	Ej. 2, T 3-5, pp 17-20
Documento EP 945125	T 3 a+b, pp 14-15
Documento EP 924246	T 2, p 9
Documento EP 911020	T 2, p 11-12
Documento EP 916335	T 2-4, pp. 19-41.
Documento EP 852137	T 2, pp 41-46

ES 2 522 914 T3

Documento EP 858318	T 1, p 6
Documento EP 826361	T 1, pp 5-6
Documento EP 503338	T 1, pp 9-10
Documento WO 9301164	T 1+2, pp. 13-22.
Documento EP 823418	Ej. 1-4, pp 7-8
Documento WO 9714680	Ej. 1-3, p 10
Documento EP 1027883	Compuesto VII, p 3
Documento EP 832641	Ej. 5+6 p 7; t 2, p 8
Documento US 5338539	Ej. 1-9, pp 3+4
Documento EP 517103	Ej. 3,4,9,10 pp 6-7
Documento EP 1123934	T 3, p 10
Documento EP 1027883	Comp. I-VI, p 3
Documento EP 969004	Ej. 5, T 1, pp 6-8
Documento US 5801244	Ej. 1-5, pp 6-7
Documento EP 832642	Ej. 22, T 3 pp, 10-15; T 4, p 16
Documento US 5346691Ej. 40, p 7; T 5, p 8 (Documento EP 570838)	
Documento EP 517104	Ej. 1, T 1, pp 4-5; Ej. 8, T 2, pp 6-8
Documento WO 200149686	Ej. 1-5, pp 16-21
Documento EP 944624	Ej. 1+2, pp 13-15
Documento EP 933376	Ej. 1-15, pp 10-21
Documento EP 863145	Ej. 1-11, pp 12-18
Documento EP 780382	Ej. 1-11, pp 5-7
Documento EP 626950	Todos los ejemplos
Documento EP 1081140	Ej. 1-9, pp 11-16
Documento WO 9217461	Ej. 1-22, pp 10-20
Documento WO 0168047	Tablas en pp 85-96
Documento EP 613893	Ej. 1-5 + 15, T 1, pp 6-8
Documento EP 1064922	Compuestos 1-34 pp 6-14
Documento EP 1028120	Ej. 1-5, pp 5-13
Documento EP 1008593	Ej. 1-8, pp 4-5
Documento EP 669323	Ej. 1-3, p 5
Documento EP 1108712	4,5-dimorfolino-3-hidroxipiridazina
Documento JP 2000319629	N.º de registro CAS 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6
Documento EP 420707 B1	Ej. 3, p 13 (80142-49-0)

Documento US 5635343	Todos los ejemplos
Documento EP 1167358	Todos los ejemplos

Se pueden observar efectos sinérgicos cuando los absorbedores de UV se usan en combinación con antioxidantes. Ejemplos de antioxidantes que se pueden usar se enumeran en el documento WO 01/36396 (páginas 11-18), Patente de los EE.UU. 5 922 310 y Patentes de los EE.UU. 4 786 493.

5 Preparaciones cosméticas adecuadas pueden contener usualmente desde el 0,05 al 40 % en peso, preferentemente desde el 0,1 hasta el 20 % en peso, en base al peso total de la composición, de uno o más absorbedores de UV.

En una realización adicional de la presente invención, los absorbedores UV están micronizados, por ejemplo, por:

-molienda húmeda con un medio de molienda duro, por ejemplo silicato de circonio y un tensioactivo protector o un polímero protector en agua o en un disolvente orgánico adecuado;

10 -secado por pulverización a partir de un disolvente adecuados, por ejemplo suspensiones acuosas o suspensiones que contienen disolventes orgánicos, o soluciones verdaderas en agua, etanol, dicloroetano, tolueno o N-metilpirrolidona etc.;

-por la expansión de acuerdo con el procedimiento RESS (Expansión Rápida de Soluciones Supercríticas) de fluidos supercríticos (por ejemplo CO₂) en los que el filtro o filtros UV es/está disuelto, o la expansión de dióxido de carbono fluido conjuntamente con una solución de uno o más filtros en un disolvente orgánico adecuado;

15 -por reprecipitación de disolventes adecuados, incluyendo fluidos supercríticos (procedimientos GASR = recristalización antidisolvente de gas/procedimiento PCA = precipitation con anti-disolventes comprimidos).

20 Como aparato de molienda para la preparación de absorbedores de UV orgánicos micronizados se pueden usar, por ejemplo, un molino de propulsión, molino de bolas, molino vibratorio o molino de martillo, preferentemente un molino de mezclado de alta velocidad. La molienda se lleva a cabo preferentemente con una ayuda de molienda, por ejemplo un polímero de vinilpirrolidona alquilada, un copolímero de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, un glutamato de acilo, un poliglucósido de alquilo, cetareth-25 o un fosfolípido.

Los absorbedores de UV micronizados así obtenidos usualmente tienen un tamaño de partícula promedio que es desde 0,02 hasta 2 µm, preferentemente desde 0,05 hasta 1,5 µm y más preferentemente desde 0,1 hasta 1,0 µm.

25 Los absorbedores de UV se pueden usar también secos en forma de polvo. Para ese propósito los absorbedores de UV están sometidos a procedimientos de molienda, tales como atomización al vacío, secado por pulverización a contracorriente etc. Tales polvos tienen un tamaño de partícula desde 0,1 mm hasta 2 mm. Para evitar la aparición de esta aglomeración, los absorbedores de UV pueden revestirse con un compuesto activo de superficie antes del procedimiento de pulverización, por ejemplo con un tensioactivo aniónico, no iónico o anfótero, por ejemplo un fosfolípido o un polímero conocido, tal como PVP, o un acrilato. Las preparaciones de acuerdo con la invención pueden comprender adicionalmente agentes antimicrobianos. Los conservantes antimicrobianos preferidos y los productos activos antimicrobianos usados en las formulaciones (en la mayoría de los casos el nombre INCI de las sustancias antimicrobianas se menciona):

35 formaldehído y paraformaldehído, hidroxifenilos y sus sales tales como orto-fenilfenol, pirtionato de cinc, clorobutanol, ácidos hidroxibenzoicos y sus sales y ésteres tales como metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, dibromohexamidina y sus sales incluyendo isotionato (4,4'-hexametenodioxibis(3-bromo-benzamida) y 4,4'-hexametenodioxibis(2-hidroxietanosulfonato de 3-bromo-benzamida), mercurio, (aceto-O)fenil (especialmente acetato fenilmercurio) y mercurato(2-), (orthoborato(3-O)fenililico, dihidrógeno (especialmente borato fenilmercurio), 1,3-bis(2-etilhexil)-hexahidro-5-metil-5-pirimidina (hexetidina), 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano, 2-bromo-2-nitro-1,3-propandiol, 2,4-diclorobencilalcohol, 3,4,4'-triclorocarbanilida (triclorocarbán), p-cloro-m-cresol, 2,4,4'-tricloro-2-hidroxidifeniléter (triclosán), 4,4'-dicloro-2-hidroxidifeniléter, 4-cloro-3,5-dimetilfenol (cloroxilenol), imidazolidinilurea, clorhidrato de poli-(hexametenbiguanida), 2-fenoxietanol (fenoxietanol), hexametileno tetramina (metenamina), 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantancloruro (Quaternium 15), 1-(4-clorofenoxi)-1-(1-imidazolil)3,3-dimetil-2-butanona (climbazol), 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetil-2,4-imidazolidinediona (DMDM hidantoina), alcohol bencilico, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, 2,2'-metileno-bis(6-bromo-4-clorofenol) (bromoclorofeno), metilcloroisotiazolona, metilisotiazolona, octilisotiazolona, bencilisotiazolona, 2-bencil-4-clorofenol (clorofenona), cloracetamida, clorhexidina, acetato de clorhexidina, gluconato de clorhexidina, clorhidrato de clorhexidina, 1-fenoxi-propano-2-ol (fenoxiisopropanol), 4,4-dimetil-1,3-oxazolidina (dimetiloxazolidina), diazolidinilurea, 4,4'-hexametenodioxibisbenzamida y 4,4'-hexametenodioxibis(benzamidino-2-hidroxietanosulfonato), glutaraldehído (1,5-pentanodial), 7-etilbicyclooxazolidina, 3-(4-clorofenoxi)-1,2-propandiol (clorfenesina), fenilmetoximetanol y ((fenilmetoxi)metoxi)-metanol (benvilhemiformal), N- alquil(C12-C22)trimetilamonibromuro y -cloruro (bromuro de cetrimonio, cloruro de cetrimonio), bencil-dimetil-(4-(2-(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi)-etoxi)-etil)-amoniocloruro (cloruro de bencetonio), cloruro, bromuro y sacarinato de alquil-(C8-C18)-dimetil-bencilamonio (cloruro de benzalconio, bromuro de benzalconio, sacarinato de benzalconio), ácido

- benzoico y sus sales y ésteres, ácido propiónico y sus sales, ácido salicílico y su sal, ácido sórbico y sus sales, yodato de sodio, sulfitos y bisulfitos inorgánicos tales sulfito de sodio, ácido dehidroacético, ácido fórmico, mercurato(1-etil)2-mercaptobenzoato(2-)-O,S-,hidrógeno (tiomersal o tiomerosal), ácido 10-undecilénico y sus sales, octopirox (piroctona olamina), hidroxietil-aminoacetato de sodio (hidroximetilglicinato de sodio), butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, ácido 10-undecilénico y azufre.
- 5 Combinaciones con antimicrobianos naturales o sustancias naturales químicamente modificadas con actividades antimicrobianas tales como quitosanos y derivados de quitosanos, farnesol, extractos de plantas tales como aceite de clavo, aceite de ciprés azul, etc. se pueden usar también.
- 10 Con respecto a formulaciones de productos finales, la composición de cuidado de la piel se puede formular en una amplia diversidad de preparaciones cosméticas o farmacéuticas, por ejemplo: cremas, geles, lociones, soluciones alcohólicas y acuosas/alcohólicas, emulsiones, composiciones de ceras/grasas, preparaciones de barras tales como barras de labios o desodorantes, polvos o pomadas.
- en forma de preparaciones líquidas tales como una emulsión W/O, O/W, O/W/O, W/O/W o PIT y todas las casos de microemulsiones,
- 15 -en forma de estructuras cristalinas líquidas representadas bien por fase hexagonal, por fase micelar cúbica o por fase lamelar; entre cristales líquidos lamelares, hay oleosomas, hidrosomas y fosfosomas (estructura construida por la combinación de tensioactivos y fosfolípidos biomiméticos),
- en forma de un gel,
- en forma de un aceite, una crema, leche o loción,
- 20 -en forma de un polvo, una laca, un comprimido o maquillaje,
- en forma de una barra,
- en forma de un pulverizador (pulverizados con gas propulsor o pulverizador por acción de la bomba) o un aerosol,
- en forma de una espuma, o
- en forma de una pasta.
- 25 Ejemplos de formulación típica de formulaciones de champú/lavado corporal, que proporcionarán productos de limpieza del cuerpo o del pelo junto con un efecto purpurina y un cambio de color de claro a oscuro/oscuro a claro o de color a color, cuando se contempla desde diferentes ángulos en envase y en piel y pelo, se dan a continuación:

	Típico intervalo basado en actividad	1A	2A	3A	4A
Agua	Cantidad suficiente para el 100 %	1))	1)	1)	1)
Agente acondicionador/catiónico	0-2 %				
poliquaterium-7		---	0,3	1,0	0,5
goma guar catiónica		---	---	0,5	---
cloruro de centrimonio		1,0	---	---	---
dimeticona copoliol		1,0	---	2,0	---
Primario/Co-tensioactivo	8-20%				
Monolaurethsulfosuccinato disódico		---	10,0	---	---
Cocoilsarcosinato sódico		---	---	---	10,0
Laurethsulfato sódico		25,0	---	30,0	20,0
Laurethsulfato amónico		---	10,0	---	---

ES 2 522 914 T3

Tensioactivo secundario	0-15%				
Metilcocoiltaurato sódico		3,0	---	10,0	---
Cocamidopropil betaína		---	---	---	---
PEG 20 Laurato sorbitán		---	4,0	5,0	---
cocamida MEA		3,0	---	---	---
Decilglucósido Cocoamfodiacetato disódico		11,0	---	---	5,0
Espesantes					
Hidroxietilcelulosa de magnesio	0-5 %	1,5	2,0	---	2,5
Silicato de aluminio	0-5 %	---	---	1,0	---
Agente perlescente/opacificador	0-10%				
Estearato de glicol		2,0	1,0	---	2,0
Diestearato de etilenglicol		---	2,0	---	---
Ingrediente activo	0-1%				
triclosán		---	0,1	---	0,1
Ajustador de la viscosidad	0-2 %				
Cloruro de sodio		2)	2)	2)	2)
Vitaminas/proteínas	0-2 %				
Proteína de soja hidrolizada		0,8	---	1,0	---
Tocoferol		---	0,1	---	---
Pantenol		---	0,1	0,1	0,1
Fragancia	0-2 %	0,5	0,5	0,5	0,5
Agente quelante	< 0,10%				
EDTA disódico		0,1	0,1	---	---
EDTA tetrasódico		---	---	0,1	0,1
Ajustador de pH	< 0,50%				
TEA		c.s. para pH-7,0	c.s. para pH-7,0	c.s. para pH-7,0	c.s. para pH-7,0
Conservante	0-1%				
DMDM hidantoína		1,0	1,0	---	---
Fenoxietanol y metilparabeno y etilparabeno y propilparabeno e isobutilparabeno		---	---	1,0	1,0
Color	0-20%				
Pigmentos de brillo		3,0	2,0	2,0	2,5
1) cantidad suficiente hasta el 100 %; 2) según sea necesario					

Los típicos ejemplos de formulación de formulaciones de gel para el pelo, que proporcionarán productos de limpieza del cuerpo o del pelo junto con un efecto purpurina y un cambio de color de claro a oscuro/oscurito a claro o de color a color, cuando se contempla desde diferentes ángulos en envase y en piel y pelo, se dan a continuación:

ES 2 522 914 T3

Ingrediente	Típico intervalo basado en actividad	1A	2A	3A	4A
Agua	cantidad suficiente hasta el 100 % 0-6 %	1))	1)	1)	1)
Alcohol especialmente desnaturalizado de grado 200		0	0	6	0
Polímero PVP acondicionador que sostiene el cabello	1-5 %	5,0	3,0	4,0	---
Copolímero PVPNA poliquaterium-11	1-5 %	---	2,0	---	5,0
	1-5 %	---	---	1,0	---
Agente gelificante /Carbómero espesante					
Copolímero de Steareth-10 éter de alilo/acrilatos	0,25-1 %	0,5	0,7	0,8	---
	0,25-1 %	1,0	---	---	1,0
Neutralizados TEA, NaOH al 99 %, 50 %					
	0,5-1,5 %	---	c.s. hasta 7,5	---	c.s. hasta 7,5
	0,5-1,5 %	c.s. hasta 7,5	---	c.s. hasta 7,5	---
Tensioactivo no iónico					
Oleth-20	0,5-3 %	2,5	1,0	2,0	---
Laureth-23	0,5-3 %	---	1,0	---	1,5
Ingrediente activo triclosán					
	0-1 %	---	0,1	---	0,1
Cloruro de sodio ajustador de la viscosidad					
	0-2 %	2)	2)	2)	2)
Vitaminas					
Tocoferol	0-1%	0,1	0,1	---	---
Pantenol	0-1%	---	0,1	0,1	0,1
Fragancia	0-2 %	0,5	0,5	0,5	0,5
Agente quelante EDTA disódico EDTA tetrasódico					
	< 0,10 %	0,1	0,1	---	---
	< 0,10 %	---	---	0,1	0,1
Ajustador de pH					
TEA	< 0,50%	c.s. para pH-7,0	c.s. para pH-7,0	c.s. para pH-7,0	c.s. para pH-7,0
Conservante DMDM hidantoína	0-1%	1,0	1,0	---	---
Fenoxietanol y metilparabeno y etilparabeno y propilparabeno e isobutilparabeno	0-1%	---	---	1,0	1,0
Color					

ES 2 522 914 T3

Pigmentos de brillo	0-20%	5,0	7,0	2,0	2,5
1) cantidad suficiente hasta el 100 %; 2) según sea necesario					

Las preparaciones cosméticas y de cuidado personal y las formulaciones de acuerdo con la invención se pueden usar también en forma de lociones, cremas, velas o jabones que están compuestos de las sustancias de base empleadas convencionalmente en la industria cosmética y un pigmento de acuerdo con la invención.

- 5 Los típicos ejemplos de formulación de lociones/cremas, que proporcionarán humectación de la piel, acondicionamiento, beneficios relajantes junto con un efecto purpurina y cambio de color de claro a oscuro/oscurito a claro o de color a color, en envase y en piel, se dan a continuación:

Ingrediente	Típico intervalo basado en actividad	1A	2A	3A	4A	5A
Agua	Cantidad suficiente para el 100 %	1))	1)	1)	1)	1)
Humectante	0-10%					
Glicerina		1,0	5,0	2,5	---	4,0
Escleroglucano		2,5	---	---	---	---
Sorbitol		---	1,0	---	---	---
PEG 400		---	---	1,0	1,5	2,0
Agente espesante	0-3%					
Carbómero		---	---	---	---	0,8
poliacrilamida e isoparafina C ₁₃₋₁₄ 1 y Laureth-7		---	---	---	0,8	---
Copolímero de Steareth-10 éter de alilo/acrilatos		1,0	---	---	---	---
poliquaterium-37 y dicaprilato de propilenglicol		---		1,5	--	---
Dicaprato y PPG-1 Trideceth-6		---	1,0	---	---	---
Copolímero de acrilatos de sodio y aceite mineral y PPG-1 Trideceth-6		---	1,0	---	---	---
Tensioactivo/Emulsionantes/Solubilizadores	0-10%					
Estearato de glicerilo		4,0	3,0	1,0	1,0	1,5
Esteareth-2		---	---	---	0,7	---
Estearato de PEG-100		1,3	2,0	---	0,5	
Sequioleato de sorbitán		1,0				
Alcohol cetílico		1,2	2,0	1,0	---	1,0
Alcohol cetearílico		1,3	---	---	---	1,5
Alcohol estearílico		---	---	---	1,0	---
Ácido esteárico		---	---	2,5	---	3,0
Ácido behénico		---	---	---	1,0	---

ES 2 522 914 T3

Aceites/Ésteres	0-10%					
triglicérido caprílico/cáprico		---	2,0	1,5	---	2,0
Escualano		---	1,0	---	---	1,0
Maleato de dietilhexilo		3,5	---	---	---	---
Aceite mineral		---	---	---	2,0	---
Estearato de isocetilo		1,5	---	---	---	---
Polisorbato 60		1,0	---	---	---	---
Oleato de decilo		---	---	0,5	0,8	1,5
Palmitato de cetilo			1,0	0,5	---	1,0
Silicona	0-5%					
Ciclopentasiloxano		0,5	1,0	1,0	4,0	2,0
Dimeticonol		0,3	---	---	---	---
Dimeticona		---	---	---	---	0,8
Vitaminas	0-1%					
Tocoferol		---	0,1	---	0,1	0,1
Pantenol		0,2	---	0,1	---	0,1
Fragancia	0-2 %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agente quelante						
EDTA disódico	< 0,10 %	0,1	0,1	---	0,1	---
EDTA tetrasódico	< 0,10 %	---	---	0,1	---	0,1
Ajustador de pH						
NaOH	< 0,50%	Canti- dad suficien- -te 6,0 a 6,5	---	Canti- dad suficien- -te 6,0 a 6,5	Cantidad suficien- -te 6,0 a 6,5	---
TEA	< 0,50%	---	Canti- dad suficien- -te 6,0 a 6,5	---	---	Canti- dad suficien- -te 6,0 a 6,5
Conservante						
DMDM hidantoína	0-1%	---	---	---	1,0	---
Fenoxietanol y metilparabeno y etilparabeno y propilparabeno e isobutilparabeno	0-1%	1,0	1,0	1,0	---	1,0
Color						
Pigmento de brillo	0-20%	3,5	2,0	4,0	3,5	5,0

¹⁾ cantidad suficiente para el 100 %

Ejemplos de formulación típicos de velas, que proporcionan un efecto purpurina así como un cambio de color de claro a oscuro/oscurito a claro o de color a color, cuando se contempla desde diferentes ángulos, iluminados o no iluminados, se dan a continuación:

Ingrediente	Típico intervalo basado en actividad	1A	2A	3A	4A
Base de cera de velas comercial (vela Alene)	Cantidad suficiente para el 100 %	1))	1)	1)	1)
Solubilizante Polisorbato-20 Polisorbato-80	0-10%	1,0	4,0	7,0	8,0
Fragancia	0-8%	2,0	4,0	6,0	8,0
Color Pigmentos de brillo	0-40%	10,0	20,0	30,0	40,0
¹⁾ cantidad suficiente para el 100 %					

- 5 Ejemplos de formulación típicos de jabones, que proporcionarán limpieza junto con un efecto purpurina así como un cambio de color de claro a oscuro/oscurito a claro o de color a color, cuando se contempla desde diferentes ángulos, en pastillas de jabón, en las manos, cara y cuerpo y en el envase, se dan a continuación:

Ingrediente	Típico intervalo basado en actividad	1A	2A	3A	4A
Base de jabón comercial (Bradford Soap Company)	Cantidad suficiente para el 100 %	1))	1)	1)	1)
Fragancia	0-3 %	0,5	1,0	2,0	3,0
Color Pigmentos de brillo	0-40%	10,0	20,0	30,0	40,0
¹⁾ cantidad suficiente para el 100 %					

- 10 Materiales adicionales útiles en el presente pigmento cosmético son según se definen en el documento US2008/226574, especialmente los pigmentos de interferencia y partículas (secciones 0117-0141), pigmentos adicionales (por ejemplo como se secciones 0142-0151), fases acuosas o grasas (secciones 0155-0163), formadores de películas (especialmente polímeros, véanse secciones 0164-0179), colorantes adicionales (secciones 0180-0198), cargas (0199-0202), ingredientes activos (0203-0213); documento US2008/241086, especialmente aceites (0488-0520), ceras (0521-0529); los pasajes respectivos de los mismos se incorporan por la presente por referencia.

- 15 Las preparaciones cosméticas y de cuidado personal y las formulaciones de acuerdo con la invención se preparan de manera convencional, por ejemplo mezclando o agitando los componentes conjuntamente, opcionalmente calentando de tal forma que las mezclas se funden.

- 20 En composiciones cosméticas de la invención, los pigmentos de ZOD empleados son preferentemente de sulfuro de cinc (ZnS), óxido de circonio (ZrO₂), dióxido de titanio (TiO₂), pentóxido de tántalo (Ta₂O₅), óxido de cromo (Cr₂O₃), óxido de hafnio (HfO₂), trióxido de tungsteno (WO₃) o combinaciones de los mismos. Especialmente preferidos son TiO₂, ZrO₂, ZnS, Al₂O₃, o una mezcla de los mismos.

Tintas

- Además, las composiciones de pigmentos de la invención son adecuadas como colorantes en tintas de inyección de tinta o en una base acuosa o no acuosa y también en aquellas tintas que operan de acuerdo con los procedimientos de calentamiento-fusión.

- 25 Tales tintas de impresión son, por ejemplo, una forma de dispersión líquida o en pasta que comprende pigmentos, aglutinantes y opcionalmente disolventes y/o opcionalmente agua y aditivos. En una tinta de impresión líquida, el aglutinante y si es aplicable, los aditivos se disuelven generalmente en un disolvente. Las viscosidades de

costumbre en el viscosímetro de Brookfield son, por ejemplo, desde 20 hasta 5000 mPas, por ejemplo desde 20 hasta 1000 mPas, para tintas de impresión líquidas. Para tintas de impresión de pasta, los valores variarán, por ejemplo, desde 1 hasta 100 Pas, preferentemente desde 5 hasta 50 Pas. La persona experta en la técnica estará familiarizada con los ingredientes y composiciones de las tintas de impresión.

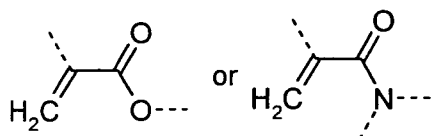
- 5 Los pigmentos adecuados, como las formulaciones de tinta de impresión habituales en la técnica, se conocen generalmente y se describen ampliamente.

Las tintas de impresión comprenden pigmentos ventajosamente en una concentración de, por ejemplo, desde el 0,01 hasta el 40 % en peso, preferentemente desde el 1 hasta el 25 % en peso, especialmente desde el 5 hasta el 10 % en peso, en base al peso total de la tinta de impresión.

- 10 Las tintas de impresión se pueden usar, por ejemplo, para impresión de intaglio, impresión flexográfica, impresión de pantalla, impresión offset, litografía o impresión por inyección de chorro de tinta gota a gota o continua sobre material pretratado de acuerdo con el procedimiento de la invención usando formulaciones conocidas generalmente, por ejemplo en publicación, envasado o transporte, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad y en el campo de los equipamientos de oficina.

- 15 Las tintas de impresión adecuadas son tanto tintas de impresión basadas en disolventes como tintas de impresión basadas en agua.

De interés son, por ejemplo, las tintas de impresión basadas en acrilato acuoso. Tales tintas se entenderá que incluyen polímeros o copolímeros que se obtuvieron por polimerización de al menos un monómero que contiene un grupo.



- 20 y que se disuelven en agua o en un disolvente orgánico que contiene agua. Los disolventes orgánicos adecuados son disolventes miscibles en agua usados habitualmente por la persona experta en la técnica, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol e isómeros de propanol, butanol y pentanol, etilenglicol y éteres de los mismos, tales como éter metílico de etilenglicol y éter etílico de etilenglicol y cetonas, tales como acetona, etilmetilcetona o ciclo, por ejemplo isopropanol. Se prefieren agua y alcoholes.

- 25 Las tintas adecuadas comprenden, por ejemplo, como aglutinante principalmente un polímero o copolímero de acrilato y el disolvente se selecciona, por ejemplo, a partir del grupo que consiste en agua, alcoholes C₁-C₅, etilenglicol, 2-(alcoxi C₁-C₅)-etanol, acetona, etilmetilcetona y mezclas de los mismos.

- 30 Además del aglutinante, las tintas de impresión pueden comprender también aditivos habituales conocidos por la persona experta en la técnica en concentraciones habituales.

Para impresión de intaglio o flexográfica, una tinta de impresión se prepara usualmente por dilución de un concentrado de tinta de impresión y se puede usar de acuerdo con procedimientos conocidos *de por sí*.

Las tintas de impresión pueden, por ejemplo, comprender también sistemas alquídicos que secan oxidativamente.

- 35 Las tintas de impresión se secan en una manera conocida habitual en la técnica, opcionalmente con calentamiento del revestimiento.

Una composición de tinta de impresión acuosa adecuada comprende, por ejemplo, un pigmento o una combinación de pigmentos, un dispersante y un aglutinante.

- 40 Los dispersantes que se tienen en cuenta incluyen, por ejemplo, dispersantes adecuados, tales como dispersantes solubles en agua basados en uno o más productos de condensación de ácido arilsulfónico/formaldehído o en uno o más fenoles oxialquilados solubles en agua, dispersantes no iónicos o ácidos poliméricos.

- 45 Los productos de condensación de ácido arilsulfónico/formaldehído son obtenibles, por ejemplo, por sulfonación de compuestos aromáticos, tales como naftaleno por sí mismo o mezclas que contienen naftaleno y condensación subsiguiente de los ácidos arilsulfónicos con formaldehído. Tales dispersantes se conocen y se describirán por ejemplo en los documentos US-A-5.186.846 y DE-A-19727767. Los fenoles oxialquilados habituales se conocen asimismo y se describen, por ejemplo en los documentos US-A-4.218.218 y DE-A-19727767. Los dispersantes no iónicos son, por ejemplo, aductos de óxido de alquilenos, productos de polimerización de vinilpirrolidona, acetato de vinilo o alcohol vinílico y co- o ter-polímeros de vinilpirrolidona con acetato de vinilo y/o alcohol vinílico.

También es posible, por ejemplo, usar ácidos poliméricos que actúan tanto como dispersantes como como

aglutinantes.

- Ejemplos de componentes aglutinantes adecuados que se pueden mencionar incluyen monómeros que contienen grupo acrilato, monómeros que contienen grupo vinilo y/o grupo epoxi, prepolímeros y polímeros y mezclas de los mismos. Ejemplos adicionales son acrilatos de melamina y acrilatos de silicona. Los compuestos de acrilato pueden también estar modificados no iónicamente (por ejemplo proporcionados con grupos amino) o modificados iónicamente (por ejemplo proporcionados con grupos ácido o grupos amonio) y pueden usarse en forma de dispersiones o emulsiones acuosas (por ejemplo documentos EP-A-704 469, EP-A-12 339). Además, con el fin de obtener la viscosidad deseada los polímeros de acrilato sin disolvente pueden mezclarse con los así llamados diluyentes reactivos, por ejemplo monómeros que contienen grupos vinilo. Componentes aglutinantes adecuados adicionales son compuestos que contienen grupos epoxi.

Las composiciones de tinta de impresión pueden comprender también como componente adicional, por ejemplo, un agente que tiene una acción de retención de agua (humectante), por ejemplo alcoholes polihídricos, polialquilenglicoles, que vuelven las composiciones especialmente adecuadas para impresión a chorro de tinta.

- Puede entenderse que las tintas de impresión pueden comprender productos auxiliares adicionales, tal como es habitual especialmente para tintas de inyección a chorro (acuosas) t en las industrias de impresión y revestimiento, por ejemplo conservantes (tales como glutardialdehído y/o tetrametilacetilenoúrea, antioxidantes, desgasificadores/antiespumantes, reguladores de viscosidad, mejoradores de flujo, agentes anti-sedimentación, mejoradores de brillo, lubricantes, promotores de adhesión, agentes antirasguños, agentes de mateado, emulsionantes, estabilizadores, agentes hidrófobos, fotoestabilizadores, mejoradores del manejo y antiestáticos. Cuando tales agentes están presentes en las composiciones, su cantidad total es generalmente < 1 % en peso, en base al peso de la preparación.

También es posible para las tintas de impresión comprender sustancias tamponantes; por ejemplo bórax, borato, fosfato, polifosfato o citrato, cantidades de, por ejemplo desde el 0,1 hasta el 3 % en peso, con el fin de estabilizar un valor de pH de por ejemplo desde 4 hasta 9, especialmente desde 5 hasta 8,5.

- Como aditivos adicionales, tales tintas de impresión pueden comprender tensioactivos o humectantes. Tensioactivos que se tienen en cuenta incluyen tensioactivos aniónicos y no iónicos comercialmente disponibles. Humectantes que se tienen en cuenta incluyen, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una solución acuosa del 50 al 60 %) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades de por ejemplo desde 0,1 hasta el 30 % en peso, especialmente desde el 2 hasta el 30 % en peso, en tintas de impresión.
- Además, las tintas de impresión pueden comprender también aditivos habituales, por ejemplo agentes reductores de espuma o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. Tales aditivos se usan usualmente en cantidades desde el 0,01 al 1 % en peso, en base al peso total de la tinta de impresión.

Las tintas de impresión pueden prepararse de manera habitual mezclando los componentes individuales conjuntamente, por ejemplo en la cantidad de agua deseada.

- Como ya se ha mencionado, dependiendo de la naturaleza del uso, puede ser necesario para por ejemplo la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta de impresión, especialmente aquellas propiedades que influyen en la afinidad de la tinta de impresión por el sustrato en cuestión, adaptarse como corresponda.

- Las tintas de impresión son también adecuadas, por ejemplo, para usar en sistemas de registro de la clase en la que una tinta de impresión se extrae a partir de una pequeña abertura en forma de gotitas que se dirigen hacia un sustrato en el que se forma la imagen. Son sustratos adecuados, por ejemplo, materiales de fibra textil, papel, plásticos o láminas de aluminio pretratadas por el procedimiento de acuerdo con la invención. Sistemas de registro adecuados son por ejemplo impresoras de inyección de chorro de tinta disponibles comercialmente.

Se da preferencia a procedimientos de impresión en los que se usan tintas de impresión acuosas.

- Las composiciones de pigmentos de la invención son también adecuadas como colorantes para filtros de color, tanto para generación de color aditiva como para generación de color sustractiva.

Las composiciones de pigmentos de la invención se distinguen por propiedades colorísticas y reológicas destacadas, fuerza de color alta, facilidad de dispersabilidad, alta termoestabilidad, por ejemplo en aplicaciones plásticas y transparencia alta, por ejemplo en aplicaciones de pintura y de tinta.

- Para obtener diferentes matices, también es posible añadir cargas inorgánicas o poliméricas y otros componentes cromofóricos tales como pigmentos orgánicos o inorgánicos como blanco, efecto de color, pigmentos fluorescentes o fosforescentes, en cualquier cantidad, a los compuestos orgánicos de alto peso molecular, además de a las composiciones de pigmentos de esta invención.

Clases especialmente adecuadas de pigmentos de efecto que pueden usarse ventajosamente en combinación con las composiciones de pigmentos de la invención se seleccionan del grupo de pigmentos metálicos como pigmentos

- de aluminio, oro, latón o cobre, incluyendo pigmentos metálicos revestidos con óxido de metal tales como aluminio revestido de óxido de hierro como se describe en la Patente Europea 33457 publicada, pigmentos de grafito similares a placas o pigmentos de disulfuro de molibdeno tales como aquellos descritos en las Patentes de los EE.UU. N.ºs: 4.517.320; 5.034.430; pigmentos orgánicos de tamaño de partícula grande tales como aquellos descritos en las Patentes de los EE.UU. N.ºs: 5.084.573; 5.095.122; 5.298.076 y 5.347.014; los pigmentos de mica en forma de copos, de óxido de aluminio sintético o de dióxido de silicio bien conocidos, en los que el revestimiento puede ser de capa única o multicapa y consiste en compuestos microcristalinos incoloros, cromáticos o negros tales como TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , $FeOOH$, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , $CrPO_4$, $KFe(Fe_3CN)_6$, TiO_{2-x} , Fe_3O_4 , $FeTiO_3$, TiN y TiO y las clases más recientes de pigmentos de efecto, por ejemplo, las plaquetas de interferencia multicapa divulgadas en las Aplicaciones Internacionales PCT WO 95-1.480 y WO 95-29.140, o los pigmentos de interferencia de cristal líquido descritos por ejemplo en la Patente Alemana 4.418.075.

Tales pigmentos de efecto se pueden incorporar el mezcla con la composición de pigmentos de la invención cuando se incorporan en un sustrato o pueden co-mezclarse como polvo, antes, durante o después de la preparación de las composiciones de pigmentos de la invención.

- 15 Por ejemplo, la composición de pigmentos de la invención se puede combinar con un pigmento de efecto en una cantidad desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso, preferentemente desde aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso y más preferentemente desde aproximadamente el 30 hasta el 20 por ciento en peso de dicho pigmento de efecto en base al peso total de la composición.
- 20 Aunque las nuevas composiciones pigmentarias de la invención muestran buena estabilidad frente a la luz y al calor, puede ser ventajoso aplicar las presentes composiciones en presencia de antioxidantes comúnmente conocidos y comercialmente disponibles, absorbedores de UV, fotoestabilizadores, agentes de procesamiento y así sucesivamente.

- 25 Para revestimientos de pigmentación, barnices y tintas de impresión, los materiales orgánicos de peso molecular alto y las composiciones pigmentarias de la invención, conjuntamente con aditivos opcionales tales como cargas, otros pigmentos, secantes, fotoestabilizadores o estabilizadores de rayos UV, están finamente dispersos en un disolvente orgánico común o mezcla de disolventes que incluyen agua. El procedimiento puede ser tal que los componentes individuales por sí mismos, o varios conjuntamente, estén dispersos o disueltos en el disolvente y subsiguientemente todos los componentes se mezclan.

- 30 El pigmento ZOD de la invención se puede introducir en una composición de pigmentos mezclando desde 10 hasta 40 partes en peso (pbw) del pigmento con

desde 150 hasta 400 partes en peso, especialmente desde 150 hasta 350 pbw, preferentemente desde 160 hasta 250 pbw, en base a la cantidad de pigmento en bruto, en base a la cantidad de dicho pigmento, de una composición de resina que comprende

- 35 ■ desde 5 hasta 100 pbw, preferentemente desde 10 hasta 100 pbw, de una fracción de colofonia modificada con fenol de peso molecular desde 5000 hasta 40000 Da;

■ desde 5 hasta 80 pbw, preferentemente desde 10 hasta 80 pbw, de una resina de hidrocarburo de punto de reblandecimiento desde 105 hasta 165 °C, preferentemente desde 110 hasta 160 °C;

■ desde 5 hasta 50 pbw, preferentemente desde 10 hasta 50 pbw, de una colofonia esterificada;

- 40 ■ desde realmente 5 pbw hasta un porcentaje total máximo que comprende cada uno de los valores por debajo de 5 pbw, preferentemente desde realmente 10 pbw hasta un porcentaje total máximo que comprende cada uno de los valores por debajo de 10 pbw, de dos resinas seleccionadas a partir del grupo que consiste en dicha fracción de colofonia modificada con fenol, dicha resina de hidrocarburo y dicha colofonia esterificada; o

- 45 ■ desde realmente 5 pbw hasta un porcentaje total máximo que comprende cada uno de los valores por debajo de 5 pbw, preferentemente desde realmente 10 pbw hasta un porcentaje total máximo que comprende cada uno de los valores por debajo de 10 pbw, de todas las tres resinas del grupo que consiste en dicha fracción de colofonia modificada con fenol, dicha resina de hidrocarburo y dicha colofonia esterificada;

basado cada uno en el peso de la composición de resina.

- 50 Esta composición puede adicionalmente contener preferentemente desde 1 hasta 10 pbw, en base a la cantidad de pigmento en bruto, de un antioxidante.

La composición presente, que puede comprender también componentes adicionales como se describe en el presente documento, se dispersa fácilmente en hidrocarburos líquidos o en composiciones que comprenden hidrocarburos líquidos, tales como barnices para tintas de impresión offset.

Así, la invención también se refiere a un procedimiento para preparar una dispersión de pigmentos, comprendiendo

la etapa de añadir la composición actual desde el 80 hasta el 700 % en peso, preferentemente desde el 100 hasta el 400 % en peso, en base a la cantidad de pigmento en dicha composición; de un hidrocarburo líquido.

5 El hidrocarburo se puede añadir puro o en combinación con componentes adicionales disueltos o dispersos en él, tales como aquellos usualmente comprendidos en barnices de tintas. Tales componentes adicionales se conocen bien en la técnica y no requieren que se enumeren en detalle aquí. Alguien puede si lo desea consultar un manual, por ejemplo el documento Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, © 2000, Printing Inks-Offset Printing. Ejemplos típicos son resinas alquídicas, aceite de soja, alcoholes superiores (C₈-C₂₄, preferentemente C₁₂-C₁₈), resinas fenólicas modificadas, ceras, expansores, hiperdispersantes y otras resinas a la concentración apropiada para la formulación de tinta final. Los hidrocarburos adecuados tienen al menos 6, preferentemente al menos 8
10 átomos de carbono, lo más preferido al menos 12 átomos de carbono y pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos y pueden estar totalmente o parcialmente insaturados con hasta aproximadamente el 25 % de enlaces insaturados o aromáticos. Lo más preferentemente, el número de enlaces insaturados o aromáticos es desde el 0 hasta el 5 %. Los hidrocarburos se usan preferentemente como mezclas de isómeros y/o homólogos, caso en el que el número anterior de átomos de carbono es aplicable para el peso promedio de la mezcla (determinado por ejemplo por HPLC) y el número anterior de enlaces insaturados y/o aromáticos es aplicable para el peso molecular en la mezcla (determinado por ejemplo por espectroscopía de RMN de ¹³C, 25 % de enlaces múltiples que corresponden a uno a cuatro átomos de carbono en un enlace múltiple).
15

20 Ejemplos de hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, metilciclohexano, heptano, octano, decalina, dodecano y homólogos superiores llamados comúnmente gasolina de intervalo de ebullición, éter de petróleo, ligroína, aceite mineral o también simplemente destinado de tinta de impresión. Tales mezclas comercialmente disponibles de grado técnico no comprenden o comprenden solo cantidades menores usualmente de enlaces insaturados y/o aromáticos como se indica anteriormente. Hidrocarburos aromáticos o insaturados superiores tales como, por ejemplo, naftaleno, fluoreno, terfenilo o β-caroteno son menos adecuados.

25 El hidrocarburo tiene preferentemente un punto de ebullición desde 100 hasta 350 °C a 10⁵ Pa, más preferentemente un punto de ebullición desde 150 hasta 350 °C a 10⁵ Pa, lo más preferido un punto de ebullición desde 200 hasta 300 °C a 10⁵ Pa. El hidrocarburo es adecuadamente líquido a la temperatura de procesamiento, preferentemente líquido a 20 °C. Sin embargo, también es posible usar hidrocarburos con puntos de fusión por ejemplo desde 20 hasta 70 °C, si se desea dispersión a temperatura incrementada o se añaden disolventes líquidos adicionales que inhiben la cristalización del hidrocarburo.

30 El pigmento se dispersa generalmente con energía de baja dispersión y retiene ventajosamente sus características típicas según se obtiene por molienda en seco. Por ejemplo, ftalocianina de cobre permanece en una mezcla de fases cristalinas α y β, típicamente con desde el 60 hasta el 98 % en peso, preferentemente desde 60 hasta el 90 % en peso de la fase cristalina β. Además la sombra de las partículas con bordes y esquinas dañados es típica de la molienda en seco. Así, la diferenciación a partir de pigmentos recristalizados es normalmente fácil aunque esto
35 depende altamente de la identidad química del pigmento.

Preferentemente, se logra sorprendentemente dispersión satisfactoria con una entrada de energía desde 0,05 hasta 5 kJ por gramo de pigmento, más preferentemente desde 0,1 hasta 3 kJ por gramo de pigmento, especialmente desde 0,15 hasta 2 kJ por gramo de pigmento, por ejemplo aproximadamente 0,27 ± 0,1 kJ por gramo de pigmento en una extrusora tal como una extrusora Berstorff™ o particularmente preferentemente aproximadamente 1,4 ± 0,4
40 kJ por gramo de pigmento [0,39 ± 0,14 kWh por kilogramo de pigmento] en un dispersante tal como un dispersante Dispermat™. Este procedimiento asegura que no hay crecimiento cristalino significativo o cambio significativo durante la dispersión. Los tiempos de dispersión desde 15 minutos hasta 5 horas, preferentemente desde 30 minutos a 1 hora, son generalmente satisfactorios. El uso de un molino de tres rodillos o de un equipamiento similar es ventajosamente no necesario. No hay requerimiento para etapas de dispersión subsiguientes (pases múltiples) cualesquiera; por el contrario, una etapa de dispersión individual es generalmente bien adecuada. La energía de dispersión requerida de forma instantánea es sorprendentemente mucho más baja que en un molino de tres rodillos, donde usualmente aproximadamente por encima de 6 a 10 kJ/g de pigmento se requieren para el primer paso y por encima de 10 a 15 kJ/g para 3 pasos.
45

50 Preferentemente, se obtiene dispersión con calentamiento, ventajosamente en un recipiente cerrado, por ejemplo a temperaturas desde 80 hasta 140 °C, especialmente desde 80 hasta 110 °C, lo más preferido desde 85 hasta 95 °C. Ventajosamente, tras calentar las composiciones de la invención para dispersión, el pigmento se convierte sorprendentemente en su mayor parte a la fase cristalina beta, conduciendo a por ejemplo desde el 90 al 98% en peso de forma β, preferentemente desde el 95 hasta el 98 % en peso de la forma β. Si se desea, en muchos casos es posible por calentamiento más largo o más alto tras dispersión alcanzar del 98 al 99 % en peso de forma β o incluso del 99 al 99,5 % en peso de forma β. También es posible pero generalmente no necesario añadir un director de fase.
55

Equipamiento de dispersión de bajo cizallamiento es por ejemplo un dispersador, tal como agitadores y mezcladores de baja o alta velocidad que se ajustan con cabezales de agitación adecuados, por ejemplo Dispermat™ de lata velocidad o agitadores premezcla ajustados con un impulsor de caperuza, un impulsor de trifoil o un impulsor de mariposa, agitadores de baja cizalladura incluyendo agitadores convencionales capaces de agitación a baja
60

velocidad usando agitadores de ancla y de remo para agitación. Sin embargo, alguien puede usar también alternativamente equipamiento adecuado para alcanzar mayor cizallamiento, tal como con una extrusora o con un molino de tres rodillos o de perla, preferentemente en condiciones de operación moderadas.

- 5 Es adecuado dispersar el pigmento a un nivel de concentración desde el 5 hasta el 30 % en peso, en base al peso total de la dispersión. Preferentemente, el pigmento se dispersa a un nivel de concentración desde el 10 hasta el 25 % en peso, en base al peso total de la dispersión. En un aspecto particular de la invención, el pigmento se dispersa primero a un nivel de concentración desde el 15 hasta el 25 % en peso, en base al peso total de la dispersión, después adicionalmente a un nivel desde el 10 hasta el 14 % en peso, en base al peso total de la dispersión.

Así, la invención también se refiere a una dispersión de pigmentos que comprende

- 10 • desde el 10 al 25 % en peso, en base al peso total de la dispersión, de un pigmento de ZOD como se describe anteriormente,
- desde el 150 hasta el 400 % en peso, especialmente desde el 150 hasta el 350 % en peso, preferentemente desde el 160 hasta el 250 % en peso, en base a la cantidad de pigmento en bruto, en base a la cantidad de dicho pigmento, de una composición de resina que comprende
- 15 • desde el 5 hasta el 100 % en peso, preferentemente desde el 10 hasta el 100 % en peso, de una fracción de colofonia modificada con fenol de peso molecular desde 5000 hasta 40000 Da;
- desde el 5 hasta el 80 % en peso, preferentemente desde el 10 hasta el 80 % en peso, de una resina de hidrocarburo de punto de reblandecimiento desde 105 hasta 165 °C, preferentemente desde 110 hasta 160 °C;
- 20 • desde el 5 hasta el 50 % en peso, preferentemente desde el 10 hasta el 50 % en peso, de una colofonia esterificada;
- desde realmente el 5 % en peso hasta un porcentaje total máximo que comprende cada uno de los valores por debajo del 5 % en peso, preferentemente desde realmente el 10 % en peso hasta un porcentaje total máximo que comprende cada uno de los valores por debajo del 10 % en peso, de dos resinas seleccionadas a partir del grupo que consiste en dicha fracción de colofonia modificada con fenol, dicha resina de hidrocarburo y dicha colofonia esterificada; o
- 25 • desde realmente el 5 % en peso hasta un porcentaje total máximo que comprende cada uno de los valores por debajo del 5 % en peso, preferentemente desde realmente el 10 % en peso hasta un porcentaje total máximo que comprende cada uno de los valores por debajo del 10 % en peso, de todas las tres resinas del grupo que consiste en dicha fracción de colofonia modificada con fenol, dicha resina de hidrocarburo y dicha colofonia esterificada;
- 30 basado cada uno en el peso de la composición de resina; y
- desde el 80 hasta el 700 % en peso, preferentemente desde el 100 hasta el 400 % en peso, en base a la cantidad de dicho pigmento, de un hidrocarburo líquido;
- y opcionalmente desde el 1 hasta el 10 % en peso, en base a la cantidad de pigmento en bruto, de un antioxidante.

- 35 El hidrocarburo puede ser líquido debido a su bajo punto de fusión, a bajada del punto de fusión, a temperatura elevada, a disolución en otros componentes de la dispersión o debido a que la cristalización está retardada o es lenta.

La dispersión de pigmentos puede opcionalmente contener también disolventes adicionales, preferentemente desde el 1 hasta el 50 % en peso, en base a la cantidad de pigmento, de un alcohol C₈-C₂₄.

- 40 La dispersión de pigmentos comprende también preferentemente desde el 2 hasta el 35 % en peso de uno o más hidrocarburos y/o de una o más resinas modificadas por hidrocarburos y desde el 5 hasta el 35 % en peso de una o más colofonias esterificadas, basadas tanto en la cantidad total de colofonias modificadas por fenol, hidrocarburos y/o resinas modificadas por hidrocarburos y colofonias esterificadas en la dispersión de pigmentos.

- 45 Las dispersiones de pigmentos de la invención se usan ventajosamente para la preparación de tintas de impresión offset. La técnica de preparar tintas de impresión offset se conoce bien en la técnica. Sorprendentemente, es posible preparar tintas de impresión offset empezando desde las dispersiones de pigmentos de la invención sin moler la dispersión de pigmentos en un molino de tres rodillos o de perla. Preferentemente, las tintas de impresión offset se preparan desde las dispersiones de pigmentos de la invención con un dispersador o solo un único pase en un molino de tres rodillos o de perla, lo más preferido sin usar un molino de tres rodillos o de perla. En vez de ello, es preferible usar equipamiento de cizalladura baja como se divulga anteriormente.

- 50 Por supuesto, las composiciones actuales se pueden incorporar también en aglutinantes sólidos por amasado o extrusión, produciendo así mezclas madre o concentrados de tintas. Así, la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de pigmentos, en la que una composición obtenida

instantáneamente por molienda en seco se amasa o extrude con desde el 0 hasta el 300 % en peso, en base a la composición de pigmentos obtenida por molienda en seco, de un aglutinante que es sólido a 20 °C. Este procedimiento permite la preparación de composiciones que comprenden aglutinantes especiales, que no son adecuados por sí mismos para el procedimiento actual de molienda en seco. Los aglutinantes útiles incluyen por ejemplo aquellos divulgados en el documento WO 05/044 924. Estas composiciones de pigmentos pueden procesarse adicionalmente en tintas de acuerdo con procedimientos usuales, o también a bajo cizallamiento exactamente igual que las composiciones actuales.

Para ilustrar adicionalmente la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan sin ningún deseo de limitar el alcance de la invención.

- 10 Suministradores de los componentes usados en los ejemplos: ¹⁾ Lipo Chemicals, Inc.; ²⁾ Scher Chemicals, Inc.; ³⁾ Ross Wax; ⁴⁾ Rita; ⁵⁾ Clariant AG; ⁶⁾ Ciba SC; ⁷⁾ Brooks Industries, Inc.; ⁸⁾ Presperse, Inc.; ⁹⁾ International Specialty Products (ISP); ¹⁰⁾ Dow Corning; ¹¹⁾ Whittaker, Clark and Daniels, Inc.; ¹²⁾ Jeen International; ¹³⁾ R.T. Vanderbilt Co., Inc.; ¹⁴⁾ Croda International; ¹⁵⁾ Phoenix Chemical Inc.; ¹⁶⁾ McIntyre Group Ltd.; ¹⁶⁾ Witco Corp.; ¹⁷⁾ Whittaker, Clark & Daniels; ¹⁸⁾ Engelhard Corp.; ¹⁹⁾ Telechemische, Inc.; ²⁰⁾ New Phase Technology; ²¹⁾ Strahl and Pitsch Inc.; ²²⁾ React Inc.; ²³⁾ Protameen Chemicals; ²⁴⁾ Roche Vitamins; ²⁵⁾ Atlanta Fragrance; ²⁶⁾ Warner Jenkinson Cosmetic Colors; ²⁷⁾ BASF AG; ²⁸⁾ CP Kelco; ²⁹⁾ Cognis AG.

Preparación de pigmento

Ejemplo 1a: En una lámina de PET tratada con corona (23 micrómetros de grosor) una capa de PVPM soluble en agua (1000 nm de grosor) se deposita por impresión de huecograbado. A continuación, una microestructura ZOD se estampa en esta capa de PVP con una cuña de níquel R2R a 100°C y a una velocidad de aproximadamente 20 m/min. La microestructura de ZOD es una rejilla lineal con un periodo de 365 nm, una profundidad de rejilla de 120 nm, un factor de carga de 0,5 y un perfil de rejilla rectangular. A continuación, se depositó capa de ZnS (190 nm de grosor) en una cámara de evaporación R2R con una velocidad de rotativa de aproximadamente 30 m/minuto. Se obtienen pigmentos desde la lámina revestida para disolver la capa de PVP en agua a temperatura ambiente, con lo que la capa de ZnS dura se quiebra en partículas pequeñas de algunos micrómetros de diámetro. Figura 3 muestra pigmentos obtenidos de acuerdo con este ejemplo. El tamaño de estas partículas se puede reducir adicionalmente por tratamiento ultrasónico (US); la distribución por tamaños se puede reducir por centrifugación o tamizado. Un sustrato negro revestido con tales pigmentos, por ejemplo por el procedimiento de doctor blading, muestra un efecto de color pronunciado tras inclinación desde verde (casi perpendicular) a azul/violeta (inclinado alrededor de 30°).

Ejemplo 1b: Se sigue el procedimiento del ej. 1, con la excepción de que el grosor de la capa de PVP es 4 micrómetros y que la cuña de níquel aplica también líneas de ruptura predeterminadas de tamaño 10 micrómetros * 50 micrómetros. Las líneas de ruptura son aproximadamente de 4 mm de ancho y 3 mm de profundidad. Los pigmentos conformados de forma regular así obtenidos se aplican a un sustrato negro según se describe en el ejemplo 1a. Figura 4 muestra una imagen de microscopio óptico de esta muestra. Tales pigmentos poseen un efecto de color pronunciado, no se necesita ningún tratamiento US o etapas para arreglar la distribución por tamaños.

Aplicación de pigmentos en cosméticos

Ejemplo 2: Base de barra de labios que tiene la siguiente composición:

Número	Sustancia	Cantidad [%]
1	cera blanca de abejas	11,4
2	cera de candelilla	8,1
3	cera de carnauba	3,8
4	Lunacera M	6,0
5	Aceite de ricino	38,8
6	Controx KS	0,1
7	aceite de aroma	1,0
8	Amerlate P	2,5
9	OH-lan	1,6
10	palmitato de isopropilo	10,1

ES 2 522 914 T3

11	Dow Corning 556		2,8
12	Dow Corning 1401		3,3
13	Pigmento de TiO ₂		2,3
14	pigmento de acuerdo con el Ejemplo 1a		8,2
		Total	100,0

5 Las sustancias 8-10 se mezclan conjuntamente y las sustancias 13 y 14 se dispersan en la mezcla resultante. La pasta resultante se hace pasar a continuación varias veces a través de un aparato de tres rodillos. Mientras tanto, se fusionan las sustancias 1-6, se agitan conjuntamente hasta que son homogéneas y después las sustancias 7, 11 y 12 se agitan en ello. Las dos mezclas se mezclan después en el estado caliente hasta que se logra distribución homogénea. La masa caliente se vierte después en un molde de barra de labios y se deja enfriar. Se obtienen barras de labios que tienen un color intenso de resistencia a la luz destacada y brillo muy bueno y que no presentan destefido.

Ejemplo 3: Esmalte de uñas

Un esmalte de uñas tiene, por ejemplo, la siguiente formulación [en %]:

acetato de metilo	8,0
acetato de etilo	8,0
acetato de propilo	12,0
acetato de butilo	25,0
resina de poliéster	7,5
nitrocelulosa/isopropanol	21,0
resina epoxi de toluenosulfonamida	9,0
alcanfor	1,5
ftalato de dibutilo	5,0
hectorita de estearalconio	1,0
dióxido de titanio	0,6
pigmento de acuerdo con el Ejemplo 1a	1,2
oxicloruro de bismuto	0,2

10 Ejemplo 4

Barra de labios que tiene la siguiente composición:

Fase	Ingrediente	Nombre comercial	Partes
A	Aceite de ricino	Livopol CO ¹⁾	36,70
A	trietilhexanoína	Schercemol GTO ²⁾	7,50
A	trilinoleato de triisoestearilo	Schercemol TIST ²⁾	15,00
A	citrato de triisoestearilo	Schercemol TISC ²⁾	17,50
A	cera de candelilla	candelilla Wax Polls ³⁾	7,00
A	cera de carnauba	Carnauba Wax Prills ³⁾	1,80

ES 2 522 914 T3

A	ozoquerita 77W	Ozoquerita ³⁾	1,80
A	cera microcristalina 1275W ³⁾		3,50
A	lanolina hidroxilada	Ritahydrox ⁴⁾	1,00
A	metilparabeno	Nipagina M ⁵⁾	0,20
A	propilparabeno	Nipasol M ⁵⁾	0,10
B	pigmento de acuerdo con el ejemplo 1a		3,50
B	nitruro de boro	polvo de nitruro de boro ⁶⁾	4,35
B	agua y acetato de tocoferilo y palmitato de retinilo y palmitato de ascorbilo	Brookosome ACE ⁷⁾	0,05
		total	100,00

Los ingredientes de fase A se combinan, se calientan entre 90-105 °C y se mezclan hasta que están uniformes. Los ingredientes de fase B se añaden después con agitación hasta que son homogéneos. La temperatura se mantiene por encima de 70 °C a medida que la barra de labios se vierte en el molde.

Ejemplo 5

- 5 Polvo facial suelto libre de talco que tiene la siguiente composición:

<u>Ingrediente</u>	<u>Nombre comercial</u>	<u>Partes</u>
mica	Sericita PHN ⁸⁾	90,95
polimetacrilato de metilo	Ganzpearl GM-0600 ⁹⁾	5,00
cera sintética y proteína del glúten	Microcase 110XF ⁸⁾	2,00
pigmento de acuerdo con el ejemplo 1a, o 1b		1,50
Metilparabeno	Nipagina M ⁵⁾	0,20
Propilparabeno	Nipasol M ⁵⁾	0,10
imidazolidinil urea	Germall 115 ⁹⁾	0,25
	total	100,00

Todos los ingredientes se combinan en un mezclador y se mezclan bien.

Ejemplo 7

Base facial de aceite en agua que tiene la siguiente composición:

<u>Fase</u>	<u>Ingrediente</u>	<u>Nombre comercial</u>	<u>Partes</u>
A	agua desionizada	agua	60,24
A	solución de KIO al 10 %	solución de KIO al 10 %	1,30
A	Dimeticona PEG-12	Tensioactivo DC 193 ¹⁰⁾	0,10
A	pigmento de acuerdo con el ejemplo 1a		5,00
A	Talco	Talco ¹¹⁾	0,72
B	1,3-butilenglicol	Jeechem BUGL ¹²⁾	4,00
C	1,3-butilenglicol	Jeechem BUGL ¹²⁾	2,00

ES 2 522 914 T3

C		Veegum Plus ¹³⁾	0,12
C	Metilparabeno	Nipagina M ⁵⁾	0,02
D	Propilparabeno	Nipazol M ⁵⁾	0,10
D	éter di-PPG-3 miristílico de adipato	Cromollient DP3-A ¹⁴⁾	14,00
D	maleato de dietilhexilo	Pelemol DOM ¹⁵⁾	4,00
D	steareth-10	Lipocol S-10 ¹⁾	2,00
D	steareth-2	Lipocol S-2 ¹⁾	0,50
D	alcohol cetílico	Crodacol C-95 NF ¹⁴⁾	0,62
D	fosfato de dicetilo y ceteth-10 fosfato y alcohol ceterílico	Crodapos CES ¹⁴⁾	4,00
D	propilparabeno	Nipazol M ⁵⁾	0,10
E	DMDM hidantoína	Mackstat DM ¹⁶⁾	0,18
		total	100,00

Los ingredientes de fase A se combinan y se inicia el calentamiento a 80°C. Los ingredientes de fase B y C se añaden y homogeneizan durante 1 h. En un vaso de precipitados distinto los ingredientes de fase D se combinan y se calientan a 80 °C. Después de que todos los ingredientes en la fase D han llegado a ser uniformes se añaden lentamente a la mezcla principal mientras que se continúa la homogeneización. Tras la adición completa de la fase D, la formulación se homogeneiza durante 15 minutos a 80 °C, después se enfría a 50 °C y se añade la fase E.

5

Ejemplo 8

Sombra de ojos en polvo que tiene la siguiente composición:

<u>Ingrediente</u>	<u>Nombre comercial</u>	<u>Partes</u>
Mica	Sericita PHN ⁸⁾	76,20
estearato de cinc	Estearato de cinc ¹⁶⁾	5,00
óxido de titanio	Óxido de titanio 3228 ¹⁷⁾	2,00
pigmento de acuerdo con el ejemplo 1a		6,00
Metilparabeno	Nipagina M ⁶⁾	0,20
Propilparabeno	Nipazol M ⁶⁾	0,10
borosilicato de calcio aluminio	Luxsil ⁸⁾	5,00
Diheptanoato de PEG-4	Liponato 2-DH ¹⁾	5,50
	total	100,00

Los ingredientes se combinan y mezclan bien, se calientan a 100 °C y se someten a presión a 13.600 kPa (2000 psi).

10 Ejemplo 9

Esmalte de uñas que tiene la siguiente composición:

<u>Fase</u>	<u>Ingrediente</u>	<u>Nombre comercial</u>	<u>Partes</u>
A	acetato de butilo y tolueno y nitrocelulosa y tosilamida/resina de formaldehído y alcohol isopropílico y ftalato de dibutilo y acetato de etilo y alcanfor y alcohol n-butílico y sílice y quaterinium-18 hectorita	Laca de suspensión SLF-2 ¹⁸⁾	80,00

ES 2 522 914 T3

A	acetato de butilo (y) oxiclورو de bismuto (y) nitrocelulosa (y) alcohol isopropilico (y) hectorita de estearalconio	Biju Ultra UXD ¹⁸⁾	2,00
A	mica (y) dióxido de titanio	Flamenco Ultra Sparkle 4500 ¹⁸⁾	1,00
A	pigmento de acuerdo con el ejemplo 1 a		2,50
A	dimeticona	Dow Corning 200 ¹⁰⁾	1,00
A	tosilamida/resina epoxi	Lustrabrite S-70 ¹⁹⁾	4,00
B	acetato de butilo		1,17
B	acetato de etilo		0,42
B	tolueno		1,66
		total	100

Los ingredientes de combinan y mezclan hasta que son uniformes. Los ingredientes de fase B se combinan en un recipiente separado y se mezclan hasta que están uniformes. La fase B se añade a la fase A con agitación hasta que están uniformes.

Ejemplo 10

- 5 Brillo de labios que tiene la siguiente composición:

Fase	Ingrediente	Nombre comercial	Partes
A	pigmento de acuerdo con el ejemplo 1 a		5,15
B	alcohol C ₂₄₋₃	Performacol 42 5 ²⁰⁾	1,75
B	cera de carnauba	Cera de carnauba ³⁾	1,70
B	cera microcristalina	Microcera 1275 ²¹⁾	4,00
B	trisoestearil poliglicerol-3 dímero dilinoleato	Schercemol PTID ²⁾	43,30
B	citrato de triisoestearilo	Schercemol TISC ²⁾	38,40
B	copolímero de PE/PVA glicéridos de soja	Enviropur 301 ²²⁾	5,00
B	metilparabeno	Metilparabeno ²³⁾	0,20
B	propilparabeno	Propilparabeno ²³⁾	0,10
B	tocopherol	Tocopherol ²⁴⁾	0,10
C	aroma	Aroma ²⁵⁾	0,30
			100,00

Los ingredientes de fase B se combinan, se calientan entre 85-87 °C y se mezclan hasta que están uniformes. Los ingredientes de fase A se añaden después con agitación hasta que son homogéneos. Las temperaturas se disminuyen hasta 70-72 °C y se añaden los ingredientes de fase C.

Ejemplo 11

- 10 Polvo prensado que tiene la siguiente composición:

Fase	Ingrediente	Nombre comercial	Partes
A	Talco	Rose Talc ⁸⁾	80,85
A	estearato de cinc	Estearato de cinc ¹⁶⁾	3,00
A	Propilparabeno	Propilparabeno ²³⁾	0,25

ES 2 522 914 T3

A	Metilparabeno	Metilparabeno ²³⁾	0,20
A	imidazolidinil urea	Unicide ¹⁾	0,10
A	pigmento de acuerdo con el ejemplo 1a		0,60
A	mica y nitruro de boro	Lipomic 601 BN ¹⁾	3,00
A	poliamida-12 triazaminoestilbeno-disulfonato y polioximetileno urea	LipoLight OAP/C ¹⁾	10,00
B	Diheptanoato de PEG-4	Liponato 2-DH ¹⁾	2,00
			100,00

Los ingredientes de fase A se mezclan y los ingredientes de fase B se añaden lentamente con mezclado.

Ejemplo 12

Crema para colorete en polvo que tiene la segunda composición:

Fase	Ingrediente	Nombre comercial	Partes
A	Dideceno	Silkflo 362 NF ¹⁾	22,40
A	Diheptanoato de PEG-4	Liponato 2DH ¹⁾	5,00
A	palmitato de isopropilo	Protachem IPP ²³⁾	6,50
A	tetraestearato de pentaeritritol	Crodamol PETS ¹⁴⁾	2,50
A	tetrabeheato de pentaeritritol	Liponato PB-4 ¹⁾	1,00
A	cera de carnauba	Cera de carnauba ³⁾	5,00
A	lecitina de soja	Lecitina de soja ¹⁾	0,50
B	dióxido de titanio, dispersión de aceite	Dióxido de titanio ¹⁷⁾	9,00
B	pigmento de acuerdo con el ejemplo 1a		10,00
B	caolín	Caolín coloidal NF ¹⁷⁾	12,30
B	Talco	Rose Talc ⁸⁾	17,00
B	nailon 6-12	Orgasol 4000 ¹⁾	6,00
B	Propilparabeno	Propilparabeno ²³⁾	0,30
B	mica y sílice	SM-2000 ⁸⁾	2,00
B	óxido de hierro negro	Óxido de hierro negro ²⁶⁾	0,50
B	mica y nitruro de boro	Lipomic 601 BN ¹⁾	2,00
		total	100,00

5 Los ingredientes de fase A se mezclan en un homogeneizador y se calientan a 70 a 75 °C. Los ingredientes de fase B se combinan y mezclan hasta que están uniformes. La fase B se añade a la fase A y la temperatura se mantiene a 70 a 75 °C mezclando mientras durante 30 minutos. La mezcla se vierte dentro de un contenedor.

Ejemplo 13

Rímel resistente al agua que tiene la siguiente composición:

Fase	Ingrediente	Nombre comercial	Partes
A	Agua		51,20

A	PEG-8	Prochem 400 ²³⁾	1,50
A	goma xantana	Keltrol CG ²⁸⁾	0,50
A	Metilparabeno	Metilparabeno ²³⁾	0,20
A	imidazolidinil urea	Unicide U-13 ¹⁾	0,10
A	tetrahidroxipropiletildiamina	Neutrol TE ²⁷⁾	1,30
B	cera de copernicia	Cera de carnauba ³⁾	9,00
B	cera blanca de abejas	Cera de abejas ³⁾	4,50
B	Isoeiconsano	Fancol IE	4,50
B	Poliisobuteno	Permetilo 104A ⁸⁾	4,50
B	ácido esteárico	Emersol 132 ²⁹⁾	6,00
B	estearato de glicerilo	Lipo GMS 450 ¹⁾	1,00
B	Propilparabeno	Propilparabeno ²³⁾	0,20
B	laurato de bencilo	Luvitol BL ²⁷⁾	2,00
C	óxido de hierro negro ²⁶⁾		3,00
C	pigmento de acuerdo con el ejemplo 1a		2,00
D	copolímero de PVP/VA	Luviskol VA 64W ²⁷⁾	8,50
			100,00

Los ingredientes de fase A y B se mezclan por separado y se calientan a 85 °C. La temperatura se mantiene y la fase B se añade a la fase A y la mezcla se homogeneiza hasta que es uniforme. Los ingredientes de fase C se añaden a la mezcla de fase A y B y se mezclan hasta que están uniformes. El mezclado se continúa y se añaden los ingredientes de fase D.

5 Aplicación de pigmentos en tintas de impresión

Ejemplo 14: Por analogía con el documento EP 0 774 494 B2, 89,1 g del pigmento a partir del ejemplo 1a, 15,0 g de cloruro de sodio y 2,5 g de resina hidrogenada (resina Staybelite™-E) se muelen conjuntamente en un molino de bolas hasta que se da el cambio de fase y el contenido de alfa está entre 45 %-65 %. Se añaden 75 g del material molido a una mezcla disolvente que contiene 17 g de n- butanol y 208 g de agua con agitación. 1,4 ml de una solución de hidróxido de potasio se añaden y la suspensión resultante se calienta a reflujo (93 °C) durante 4 horas. 100 ml de agua fría se añade con el fin de enfriar la suspensión, que después se adicifica con HCl acuoso, se filtra, se lava libre de sales y de disolvente y se seca a 75 °C. 18 g del pigmento resultante se añaden a 132 g del siguiente vehículo de tinta:

	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$)	9,1 %
15	Dodecanol	2,4 %
	Aceite de soja	12,8 %
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	38,25 %
	Colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 12000$)	22,6 %
	Colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 100000$)	10,9 %
20	Resina de hidrocarburos ($d = 1,07 \text{ g/cm}^3$, punto de reblandecimiento 141 °C)	3,6 %
	2,6-di-terc-butil-p-cresol	0,35 %

La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 60 minutos. Después de premezclar, se añaden perlas de vidrio de 1 mm y la mezcla se muele en molino de bolas durante 15 minutos a 300 rpm y 90 °C. La tinta se tamiza después para eliminar perlas y da un solo pase a presión de 2500000 pascales (25

bar) en un molino de 3 rodillos Buhler SDY-200 a 23 °C. La actuación de la tinta se valora después de la fase del molino de bolas y después del pase único en el molino de tres rodillos.

La tinta se imprime después usando una máquina de impresión de Prufbau para dar impresiones de diferentes pesos de película. La densidad de impresión para cada impresión se mide usando un densitómetro (Gretag D19C). El brillo se mide a igual peso de película usando un miniglossmaster Erichsen a 60°. La dispersión se caracteriza por valoración microscópica.

Ejemplo 15: La siguiente mezcla se carga a un molino de bolas vibrante:

	30,0 g de pigmento de ejemplo 1a	
	69,2 g de colofonia modificada de alto peso molecular ($P_m \approx 100000$)	
10	0,93 g de 2,6-di-terc-butyl-p-cresol	

La mezcla anterior se muele a < 65 °C hasta un contenido de α de 30 ± 10 %. 60,0 g de la mezcla resultante se añaden a 90,0 g del vehículo de tinta siguiente:

	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / < 16 \text{ mg KOH/g}$)	13,5 %
	Dodecanol	3,5 %
15	Aceite de soja	19,0 %
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	64,0 %

La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 60 minutos. La tinta resultante se valora después por propiedades de dispersión y colorísticas.

Ejemplo 16: La siguiente mezcla se carga a un molino de bolas vibrante:

20	42,9 g de pigmento de ejemplo 1a	
	56,0 g de colofonia modificada fenólica de bajo peso molecular ($P_m \approx 12000$)	
	1,1 g de 2,6-di-terc-butyl-p-cresol	

La mezcla anterior se muele a < 65 °C hasta un contenido de α de 30 ± 10 %. 41,9 g de la mezcla resultante se añaden a 108,1 g del vehículo de tinta siguiente:

25	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / < 16 \text{ mg KOH/g}$)	13,5 %
	Dodecanol	3,5 %
	Aceite de soja	19,0 %
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	64,0 %

La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 60 minutos. La tinta resultante se valora después por propiedades de dispersión y colorísticas.

Ejemplo 17: La siguiente mezcla se carga a un molino de bolas vibrante:

	37,0 g	pigmento de ejemplo 1a
	29,6 g	colofonia modificada fenólica de bajo peso molecular ($P_m \approx 12000$)
	22,7 g	colofonia modificada fenólica de alto peso molecular ($P_m \approx 100000$)
35	9,85 g	resina de hidrocarburos ($d = 1,07 \text{ g/cm}^3$, punto de reblandecimiento 141 °C)
	0,93 g	2,6-di-terc-butyl-p-cresol

La mezcla anterior se muele a < 65 °C hasta un contenido de α de 30 ± 10 %. 48,6 g de la mezcla resultante se añaden a 101,4 g del vehículo de tinta siguiente:

	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$)	12,0 %
40	Dodecanol	3,1 %

ES 2 522 914 T3

Aceite de soja	16,7 %
Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	50,0 %
Resina modificada fenólica ($P_m \approx 100000$)	18,6 %

5 La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 60 minutos. Se consigue conversión casi total a la forma β . La tinta resultante se valora después por propiedades de dispersión y colorísticas.

Ejemplo 18: La siguiente mezcla se carga a un molino de bolas vibrante:

30,0 g pigmento de ejemplo 1a	
69,2 g colofonia modificada fenólica de bajo peso molecular ($P_m \approx 12000$)	
0,8 g 2,6-di-terc-butil-p-cresol	

10 60,0 g de la mezcla resultante se añaden a 90,0 g del vehículo de tinta siguiente:

Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$)	13,5 %
Dodecanol	3,5 %
Aceite de soja	19,0 %
Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	64,0 %

15 La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 60 minutos. La tinta resultante se valora después por propiedades de dispersión y colorísticas.

Ejemplo 19: La siguiente mezcla se carga a un molino de bolas vibrante:

30,0 g pigmento de ejemplo 1a	
69,2 g colofonia modificada fenólica de bajo peso molecular ($P_m \approx 12000$)	
0,8 g 2,6-di-terc-butil-p-cresol	

20

60,0 g de la mezcla resultante se añaden a 90,0 g del vehículo de tinta siguiente:

Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$)	13,5 %
Dodecanol	3,5 %
Aceite de soja	19,0 %
Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	56,5 %
Resina modificada fenólica ($P_m \approx 100000$)	7,5 %

25

La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 15 minutos. La tinta resultante se valora después por propiedades de dispersión y colorísticas.

Ejemplo 20: La siguiente mezcla se carga a un molino de bolas vibrante:

37,0 g pigmento de ejemplo 1a	
62,07 g colofonia modificada fenólica de alto peso molecular ($P_m \approx 12000$)	
0,93 g 2,6-di-terc-butil-p-cresol	

30

48,1 g de la mezcla resultante se añaden a 101,4 g del vehículo de tinta siguiente:

Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / < 16 \text{ mg KOH/g}$)	12,0 %
Tridecanol	3,1 %
Aceite de soja	16,6 %
Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	50,0 %
Resina modificada fenólica ($P_m \approx 100000$)	6,5 %

35

ES 2 522 914 T3

Resina modificada fenólica ($P_m \approx 12000$) 11,9 %

La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 60 minutos. La tinta resultante se valora después por propiedades de dispersión y colorísticas.

Ejemplo 21: La siguiente mezcla se carga a un molino de bolas vibrante:

5 30,0 g pigmento de ejemplo 1a
 69,2 g colofonia modificada fenólica de bajo peso molecular ($P_m \approx 12000$)
 0,8 g 2,6-di-terc-butil-p-cresol

100,0 g de la mezcla resultante se añaden a 50,0 g del vehículo de tinta siguiente:

Dodecanol 6,3 %

10 Destilado libre de productos aromáticos 93,7 %

La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 60 minutos. La base de tinta al 20 % resultante se reduce después a pigmentación al 12 % añadiendo 97,1 g del siguiente vehículo:

Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$) 20,4 %
 Dodecanol 2,0 %

15 Aceite de soja 28,7 %
 Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C) 37,4 %
 Resina modificada fenólica ($P_m \approx 100000$) 11,5 %

La tinta resultante se valora después por propiedades de dispersión y colorísticas.

Ejemplo 22: La siguiente mezcla se carga a un molino de bolas vibrante:

20 30,0 g pigmento de ejemplo 1a
 16,0 g colofonia esterificada ($d = 1,1 \text{ g/cm}^3$, p.f. > 145°C)
 48,3 g colofonia modificada de alto peso molecular ($P_m \approx 100000$)
 4,9 g resina de hidrocarburos ($d = 1,07 \text{ g/cm}^3$, punto de reblandecimiento 141 °C)
 0,8 g 2,6-di-terc-butil-p-cresol

25 81,0 g de la mezcla resultante se añaden a 119,0 g de un vehículo de tinta que contiene lo siguiente:

Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$) 13,5 %
 Tridecanol 3,5 %
 Aceite de soja 19,0 %
 Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C) 64,0 %

30 La mezcla resultante se agita en un recipiente cerrado usando un agitador de ancla convencional durante 4 horas a 120 °C. La tinta resultante conteniendo pigmento al 12 % se evalúa después por dispersión y propiedades colorísticas.

Propiedades colorísticas comparativas (calidad de dispersión valorada visualmente con un microscopio):

Ejemplo	Calidad de dispersión	Fuerza de color [%]	Brillo [%]
Ejemplo 14			
Ejemplo 15			
Ejemplo 16			
Ejemplo 17			
Ejemplo 18			
Ejemplo 19			
Ejemplo 20			
Ejemplo 21			
Ejemplo 22			

Evaluación:

	++++	muy superior	-	débilmente inferior
	+++	moderadamente superior	_	ligeramente inferior
	++	ligeramente superior	—	moderadamente inferior
5	+	débilmente superior	—	muy inferior

Ejemplo 23: 28 g de pigmento de ejemplo 1 se añaden a 125,2 g de vehículo de tinta que contiene los siguientes componentes:

	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$)	9,67 %
	Colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 12000$)	30,34 %
10	Colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 100\ 000$)	10,38 %
	Resina de hidrocarburos ($d = 1,07 \text{ g/cm}^3$, punto de reblandecimiento $141 \text{ }^\circ\text{C}$)	1,59 %
	Antioxidante (BHT)	0,32 %
	Expansor (silicato de aluminio)	7,98 %
	Cera microcristalina	3,51 %
15	Aceite de soja	9,58 %
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido $230\text{-}290 \text{ }^\circ\text{C}$)	26,63 %

La mezcla resultante se agita a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ usando un impulsor de caperuza a 2000 rpm durante 10 minutos. La velocidad de impulsor se incrementa después a 16000 rpm y la premezcla se agita durante 15 minutos adicionales a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. La velocidad del impulsor se reduce después a 8000 rpm y la premezcla se agita durante 15 minutos adicionales. Después, se añaden a la premezcla de tinta 69,02 g de un vehículo de tinta de la siguiente composición:

	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$)	32,19 %
	Tridecanol	3,76 %
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido $230\text{-}290 \text{ }^\circ\text{C}$)	64,05 %

Esta mezcla se agita durante 10 minutos a 4000 rpm, después durante 5 minutos adicionales después de adición de destilado libre de productos aromáticos adicional para hacer que la tinta pese hasta 222,2 g. A la tinta se da después un único pase en el molino de tres rodillos Buhler SDY-200 a $23 \text{ }^\circ\text{C}$ /presión de 2500000 pascales (25 bar). La actuación de la tinta se valora después de la fase de premezcla y después del pase único en el molino de tres rodillos.

La tinta se imprime después usando una máquina de impresión de Prufbau para dar impresiones de diferentes pesos de película. La densidad de impresión para cada impresión se mide usando un densitómetro (Gretag D19C).

ES 2 522 914 T3

El brillo se mide a igual peso de película usando un miniglossmaster Erichsen a 60°. La dispersión se caracteriza por valoración microscópica.

5 **Ejemplo 24:** 20,00 g de pigmento de ejemplo 1, 20,00 g de colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 12\ 000$), 10,00 g de de resina de hidrocarburos ($d = 1,07\ \text{g/cm}^3$, punto de reblandecimiento 141 °C) y 1,0 g de anti-oxidante (BHT) se muelen en seco durante 273 minutos en un molino de bolas vibrante a < 65 °C. Se añaden 35,0 g de la mezcla resultante a 64,0 g de un vehículo de tinta que contiene los siguientes componentes:

	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5\ \text{Pa} \cdot \text{s} / \leq 16\ \text{mg KOH/g}$)	6,00 g
	Colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 100000$)	9,00 g
	cera PTFE	0,50 g
10	Aceite de soja	6,00 g
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	36,25 %
	Destilado conteniendo productos aromáticos al 10 % (intervalo de hervido 240-270 °C)	6,25 g

15 La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor de caperuza a 5000 rpm durante 60 minutos. Se da a la tinta después un pase único por un molino de tres rodillos a 23 °C. Después se reduce a 13 % con alcohol de alto punto de ebullición para permitir la impresión.

Ejemplo 25: 14,00 g de pigmento of ejemplo 1 se mezclan en un tarro con el siguiente barniz:

	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5\ \text{Pa} \cdot \text{s} / \leq 16\ \text{mg KOH/g}$)	6,00 g
	colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 100000$)	26,00 g
	Antioxidante (BHT)	1,00 g
20	Resina de hidrocarburos ($d = 1,07\ \text{g/cm}^3$, punto de reblandecimiento 141 °C)	4,00 %
	cera PTFE	0,50 g
	Aceite de soja	6,00 g
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de hervido 230-290 °C)	36,25 %
	Destilado conteniendo productos aromáticos al 10 % (intervalo de hervido 240-270 °C)	6,25 g

25 La mezcla resultante se agita a 60 °C usando un impulsor Cowles a 1000 rpm durante 15 minutos, el impulsor se reemplaza después con un disco de nailon. 200 g de 1 mm de perlas de vidrio se añaden a continuación, la velocidad del agitador se incrementa a 3000 rpm y la mezcla se agita durante 15 minutos. Una temperatura de 80 °C se mantiene a lo largo de todo el procedimiento. La tinta se filtra después para eliminar perlas y dar un pase doble a presión de 1000000 pascales (10 bar) y un paso único a presión de 2500000 pascales (25 bar) en el molino de tres rodillos Buhler SDY-200 a 23 °C. Para permitir la impresión, se reduce a contenido de pigmentos del 13 % con alcohol de punto de ebullición alto. La tinta resultante se compara con el ejemplo 8 por propiedades colorísticas y de dispersión.

30 **Ejemplo 26:** 27,00 g de pigmento de ejemplo 1 y 1,50 g de Reflex Blue™ R54 (dispersión de C.I. pigmento azul 15, Dispersion Technology Ltd) se mezclan en un tarro con 121,5 g del siguiente barniz:

	Colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 100000$)	20,11 g
	Colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 12000$)	17,24 g
	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5\ \text{Pa} \cdot \text{s} / \leq 16\ \text{mg KOH/g}$)	15,42 g
	Gilsonita (resina que se da en la naturaleza)	8,25 g
	Aceite de soja	13,35 g
40	Tridecanol	1,47 g
	Dispersante Colorburst™	1,03 g
	Antioxidante (BHT)	0,29 g
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo de ebullición 230-290 °C)	44,34 g

La mezcla resultante se agita a 60 °C usando un impulsor Cowles a 5000 rpm durante 60 minutos, el impulsor se reemplaza después con un disco de nailon. 200 g de 1 mm de perlas de vidrio se añaden, la velocidad del agitador se incrementa a 3000 rpm y la mezcla se agita durante 15 minutos. Una temperatura de 90 °C se mantiene a lo largo de todo el procedimiento.

- 5 **Ejemplo 27:** 36,27 g de pigmentos de ejemplo 1, 2,02 g de Reflex Blue™ R54 (dispersión de C.I. pigmento azul 15, Dispersion Technology Ltd), 27,02 g colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 100000$), 23,2 g de colofonia modificada fenólica ($P_m \approx 12000$), 11,09 g gilsonita (resina que se da en la naturaleza) y 0,4 g de antioxidante (BHT) se muelen en seco durante 2 h en a < 65 °C. 74,4 g de la mezcla resultante se añaden a 75,6 g de un vehículo de tinta que comprende los siguientes componentes:

10	Resina alquídica de viscosidad baja ($51 \pm 5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \leq 16 \text{ mg KOH/g}$)	15,41 g
	Aceite de soja	13,36 g
	Destilado libre de productos aromáticos (intervalo ebullición 230-290 °C)	44,33 g
	Tridecanol	1,47 g
	Dispersante Colorburst™	1,03 g

- 15 La mezcla resultante se agita a 90 °C usando un impulsor Cowles a 5000 rpm durante 60 minutos. Propiedades colorísticas (calidad de dispersión valorada visualmente con un microscopio):

Ejemplo	Calidad de dispersión [calibre NPIRI]	Fuerza de color [%]	Brillo [%]	Flujo de cizalladura bajo
Ejemplo 23				
Ejemplo 24				
Ejemplo 25				
Ejemplo 26				
Ejemplo 27				

Los ejemplos muestran que las presentes tintas son bien dispersables, teniendo mientras buena fuerza de color y buenas propiedades de brillo.

- 20 Aplicación de pigmentos en composiciones de revestimiento

Ejemplo 28: Este ejemplo muestra la incorporación del pigmento negro de la inyección en un sistema de pintura basada en disolvente del sector de la automoción.

- 25 Un matraz de 0,47 l (16 onzas líquidas) se carga con 20 g de pigmento de ejemplo 1 y 20 g de IRGAZIN verde 2180, un C.I.pigmento verde 7 de CIBA Specialty Chemicals. El matraz se cierra herméticamente y sus contenidos se mezclan durante 2 horas haciendo rodar el matraz en un engranaje a una velocidad de rotación de 0,0584 m/s (115 pies/minuto), proporcionando un polvo verdoso.

- 30 Un frasco de 0,47 litros (una pinta) se carga con 40,5 gramos de resina de copolímeros acrílicos sólidos altos (68 % de sólidos) de DUPONT, 8,84 gramos de resina dispersante A-B acrílica que consiste en (55 % de sólidos) de DUPONT y 69,46 gramos de Solvesso 100 que consiste principalmente en dialquil (C_9-C_{10})- y trialquilbencenos desde American Chemical. Se añaden 16,2 gramos de la composición pigmentaria anterior y 240 gramos de perlas de vidrio. La mezcla en la jarra se agita en un agitador Skandex (elaborado por IDEX Corp.) durante 1 hora. Esta "base de molidura" contiene pigmento al 12,0 % con una proporción pigmento/aglutinante de 0,5 y un contenido en sólidos del 30 %.

- 35 70,9 gramos de la base de molidura anterior, 40,8 gramos de una solución basada en poliéster acrílico uretano con 47,8 % de sólidos, 18,3 gramos de una solución basada en resina de melamina (ambas soluciones son desde DUPONT) se mezclan y diluyen con una mezcla disolvente que comprende 76 partes de xileno, 21 partes de butanol y 3 partes de metanol a una viscosidad de pulverización de 20-22 segundos según se mide por un Fisher Cup del número 2.

- 40 La dispersión de resina/pigmento se pulveriza en un panel 2 veces a intervalos de 1,5 minutos como revestimiento base. Después de 2 minutos, la resina de revestimiento clara se pulveriza dos veces a intervalos de 1,5 minutos sobre el revestimiento base. El panel pulverizado se somete a una emisión de aire repentina en una cabina de

emisión durante 10 minutos y después se "hornea" en un horno a 265°F (129°C) durante 30 minutos, proporcionando un panel coloreado.

Ejemplo 29: Este ejemplo muestra la incorporación del pigmento negro de la inyección en un sistema de pintura basada en disolvente del sector de la automoción.

- 5 Dispersión de pigmento: Los siguientes ingredientes se agitan conjuntamente para proporcionar una dispersión de pigmentos que contiene pigmento de la invención al 27,9 % de un contenido en sólidos total de 69,1 %:

154,8 gramos de pigmento de ejemplo 1,
 295,0 gramos de resina no de dispersión acuosa y
 104,4 gramos de resina de acrilouretano.

- 10 Formulación de concentrado para barniz pigmentado negro: Un matraz de 0,47 litros (16 onzas líquidas) se carga con 20 g de violeta perrindo V-4050, un C.I. pigmento violeta 29 de BAYER y 20 g de verde de irgazina 2180, un C.I. pigmento verde 7 a partir de CIBA Specialty Chemicals. El matraz se cierra herméticamente y sus contenidos se mezclan durante 2 horas haciendo rodar el matraz en un engranaje a una velocidad de rotación de 0,584 m/s (115 pies/minuto), proporcionando un polvo negro verdoso. Un frasco de 0,47 litros (una pinta) se carga con 40,5 gramos de resina de copolímeros acrílicos sólidos altos (68 % de sólidos) de DUPONT, 8,84 gramos de resina dispersante A-B acrílica que consiste en (55 % de sólidos) de DUPONT y 69,46 gramos de Solvesso 100 que consiste principalmente en dialquil (C₉-C₁₀)- y trialquilbencenos desde American Chemical. Se añaden 16,2 gramos del polvo de pigmento negro verdoso y 240 gramos de perlas de vidrio. La mezcla en la jarra se agita en un agitador Skandex (elaborado por IDEX Corp.) durante 1 hora. La "base de molidura" negra contiene pigmento al 12,0 % con una proporción pigmento/aglutinante de 0,5 y un contenido en sólidos del 30 %.
- 15
- 20

Color para pintura por pulverización: Se prepara un revestimiento (para carga de pigmento del 25 %) mezclando los siguientes ingredientes:

- 43,2 gramos de la dispersión "concentrado para barniz pigmentado" negro
 15,4 gramos de "dispersión pigmentaria"
 25 45,4 gramos de una solución basada en poliéster acrílico uretano
 16,1 gramos de una solución basada en melamina

- La dispersión de pigmento negro/pigmento difractivo/dispersión de resina, que tiene propiedades reológicas excelentes, se pulveriza sobre un panel preparado 8 veces (para ocultación completa) a intervalos de 1 minuto como recubrimiento base. Después de 3 minutos, la resina de revestimiento clara se pulveriza dos veces a intervalos de 1 minuto sobre el revestimiento base. El panel pulverizado se somete a una emisión de aire repentina en una cabina de emisión durante 10 minutos y después se "hornea" en un horno a 265°F (130°C). Se obtiene un efecto de revestimiento de color negro con excelente resistencia a los elementos. Los revestimientos muestran brillo alto y un color opalescente negro.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende

a) un pigmento difractivo de orden cero que muestra un efecto de color basado en difracción de orden cero y que consiste en una capa guía de ondas ópticas, en la que dicha capa está fabricada con un material con un índice de refracción que es más alto que el índice de refracción del material adyacente en al menos 0,25,

tiene una estructura de rejilla difractiva de orden cero de un periodo de 300 a 500 nm y una profundidad de rejilla de 30 a 300 nm y tiene un grosor entre 50 nm y 500 nm y

b) un material de matriz que comprende un polímero orgánico natural o sintético, un tensioactivo, cera cosmética y/o aceite cosmético,

conteniendo preferentemente componente a) en una estructura del 0,0001 al 90 % en peso de la composición total.

2. Composición de la reivindicación 1, en el que el material de matriz es transparente, el pigmento está disperso en dicho material de matriz

y/o el material adyacente a la capa guía de ondas ópticas es un material de componente b) de la reivindicación 1, o preferentemente el material adyacente a la capa guía de ondas ópticas es un material idéntico al material de matriz.

3. Composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el pigmento es incorporado en el material de matriz en una cantidad desde el 0,0001 hasta el 90 % en peso del material final obtenido o de la composición total.

4. Composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el pigmento contiene una estructura de rejilla difractiva de orden cero que posee un periodo que es menor que la longitud de onda de la luz que se reflejará en el orden de reflexión de orden cero.

5. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el pigmento tiene una forma lateral anisotrópica.

6. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el pigmento está embebido en una gotita orgánica o inorgánica y está fijado dentro de dicha gotita.

7. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la capa guía de ondas ópticas del pigmento está fabricada de material adecuado para administración humana, en particular TiO_2 y en la que dicho pigmento está incluido en una matriz digerible.

8. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el material de matriz (componente b) comprende

polímeros orgánicos seleccionados de resinas naturales, aceites secantes, caucho o caseína, o sustancias derivadas de los mismos, resinas alquídicas modificadas con aceite, viscosa, polisacáridos como éteres o ésteres de celulosa;

polímeros no iónicos, por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, copolímeros de polivinilpirrolidona y vinilpirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanos;

polímeros catiónicos; alcohol polivinílico cuaternizado; polímeros zwitteriónicos y anfóteros; polímeros aniónicos; espesantes poliméricos; hidrolisados proteicos o productos de condensación de los mismos; polioles; poliéteres; polímeros que contienen azúcares; polímeros orgánicos sintéticos termoendurecibles y termoplásticos que pueden obtenerse por polimerización, policondensación, poliadición y/o reticulación, especialmente poliolefinas tales como polietileno, polipropileno o poliisobutileno, poliolefinas sustituidas, tales como productos de polimerización de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o butadieno y también productos de copolimerización de los citados monómeros; resinas de poliadición y resinas de policondensación, tales como productos de condensación de formaldehído con fenoles, productos de condensación de formaldehído con urea, tiourea o melamina, poliésteres tales como resinas alquídicas o resinas de maleato; poliésteres lineales y poliamidas, poliuretanos; siliconas; resinas de melamina, resinas de urea-formaldehído; resinas acrílicas;

tensioactivos seleccionados de tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos, anfóteros, no iónicos y catiónicos; ceras cosméticas, aceites cosméticos y/o alcoholes cosméticos seleccionados de alcoholes grasos; ésteres o ácidos grasos; di- y triglicéridos naturales o sintéticos; aceites de hidrocarburos tales como aceite de parafina; aceites minerales que tienen un punto de ebullición aproximadamente desde 310 hasta 410 °C; aceites de silicona; ceras de silicona, celofán, aceites hidrogenados que son sólidos a 25 °C; glicéridos de azúcar; sales de ácidos grasos de calcio, magnesio circonio, aluminio; siloxanos; aceites fluorados y perfluorados; fosfolípidos; cefalinas; aceites de perfume; solubilizadores; espermaceti, cera de abejas, cera montana; parafinas; alcoholes grasos; ésteres de ácidos grasos; alcanolaminas grasas; poliglicoles tales como polietilenglicoles y polipropilenglicoles; sustancias de hinchazón y penetración; opacificadores.

9. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la matriz está en forma de un revestimiento, especialmente un revestimiento de color para automóviles, plásticos, metales, papel y similares; un glaseado; laca; barniz; pintura; pasta de empastación; tinta; imagen impresa o diseño impreso; una formulación cosmética elegida por ejemplo de filtros solares, lociones corporales, lociones para el cabello, tintes para el cabello,
- 5 bases, sombras de ojos, coloretes, barras de labios, brillos de labios, labios efecto charol, rímeles, esmaltes de uñas y delineadores; una formulación de cuidado personal, por ejemplo elegida de champúes, formulaciones de lavado, productos de limpieza para el cabello y/o para el cuerpo.
10. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el pigmento es obtenido por un procedimiento que comprende las etapas de
- 10 • depositar y opcionalmente microestructurar sobre un sustrato una primera capa que es soluble en un primer disolvente;
- fabricar capas de dichos pigmentos ZOD por una o más etapas de deposición y opcionalmente por una o más etapas de microestructuración
- disolver dicha primera capa para obtener sustratos de ZOD o pigmentos de ZOD;
- 15 • opcionalmente someter los sustratos ZOD obtenidos o los pigmentos ZOD obtenidos a una o más etapas de selección tal como para medir y/o dar forma en el que al menos tiene lugar una etapa de microestructuración.
11. Composición de acuerdo con la reivindicación 5 en la que el pigmento de forma lateral anisótropa se obtiene estampando puntos de ruptura predeterminados o líneas de ruptura predeterminadas antes, simultáneamente o subsiguientemente, en particular simultáneamente, con la estampación de la microestructura periódica.
- 20
12. Procedimiento de preparación de un revestimiento, glaseado, laca, barniz, pintura, pasta de impresión, tinta, imagen impresa o diseño impreso, formulación cosmética o formulación para el cuidado personal, **caracterizado porque** un pigmento, en particular un pigmento difractivo de orden cero, según se define como componente a) en la reivindicación 1 es incorporado en dicho revestimiento, glaseado, laca, barniz, pintura, pasta de impresión, tinta,
- 25 imagen impresa o diseño impreso, formulación cosmética o formulación para el cuidado personal en combinación con un polímero orgánico natural o sintético, un tensioactivo, cera cosmética y/o aceite cosmético;
13. Uso de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en forma de un revestimiento, especialmente un revestimiento de color para automóviles, plásticos, metales, papel y similares; un glaseado; laca; barniz; pintura; pasta de empastación; tinta; imagen impresa o diseño impreso; una formulación cosmética elegida por ejemplo de filtros solares, lociones corporales, lociones para el cabello, tintes para el cabello, bases, sombras de ojos, coloretes, barras de labios, brillos de labios, labios efecto charol, rímeles, esmaltes de uñas y delineadores; una formulación de cuidado personal, por ejemplo, elegida de champúes, formulaciones de lavado, productos de limpieza para el cabello y/o para el cuerpo.
- 30

35

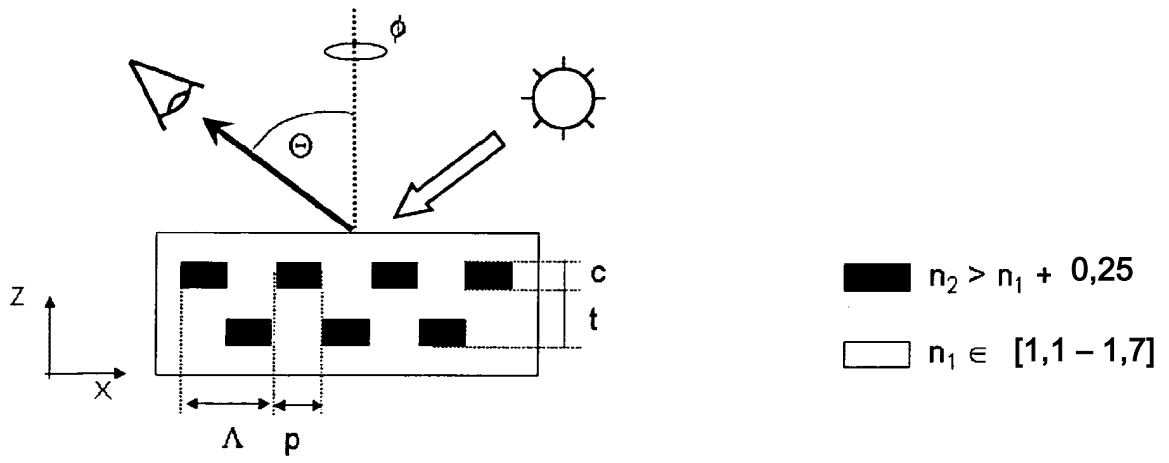


Fig.1.1

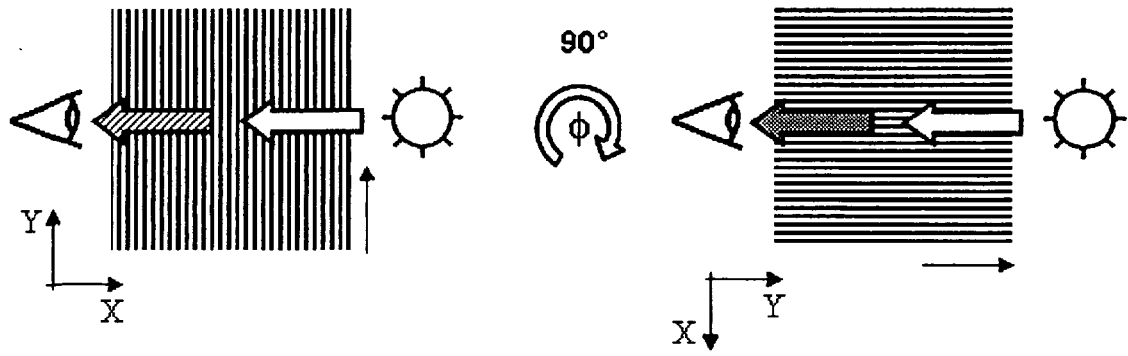


Fig. 1.2

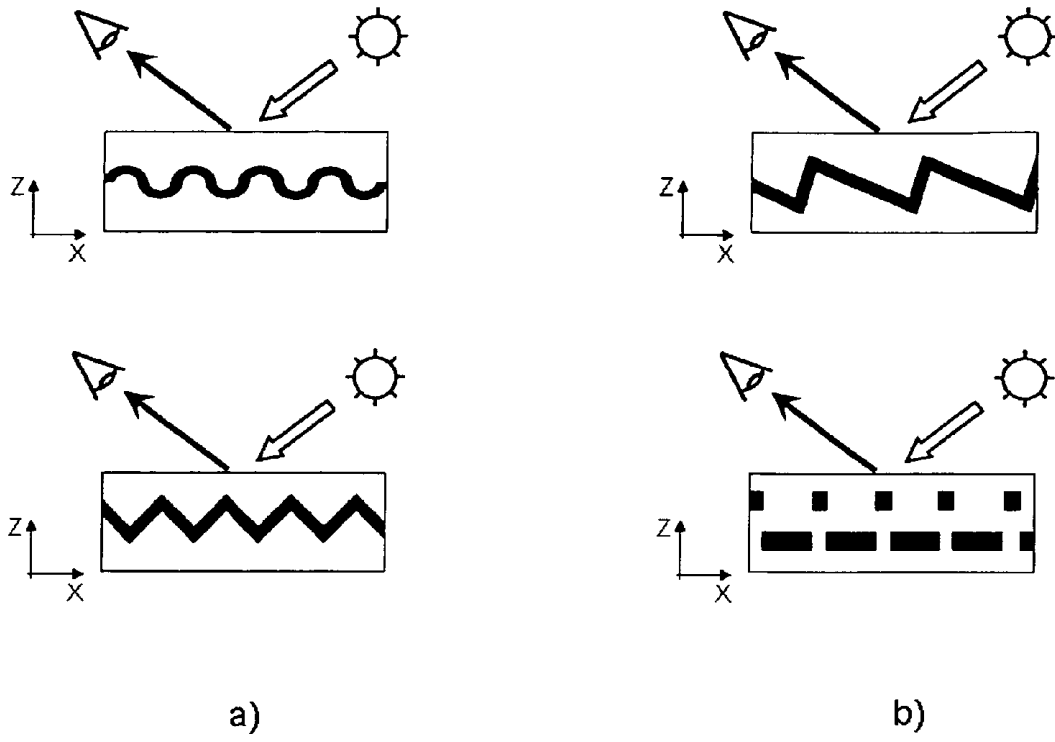


Fig. 1.3

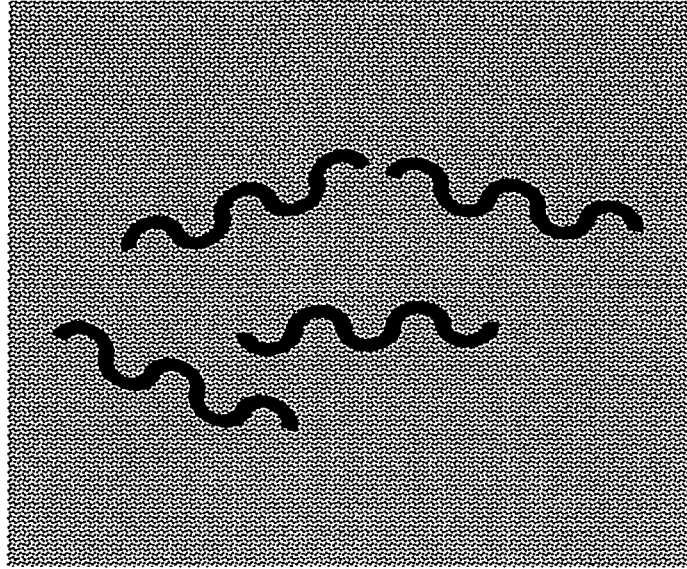


Fig. 1.4

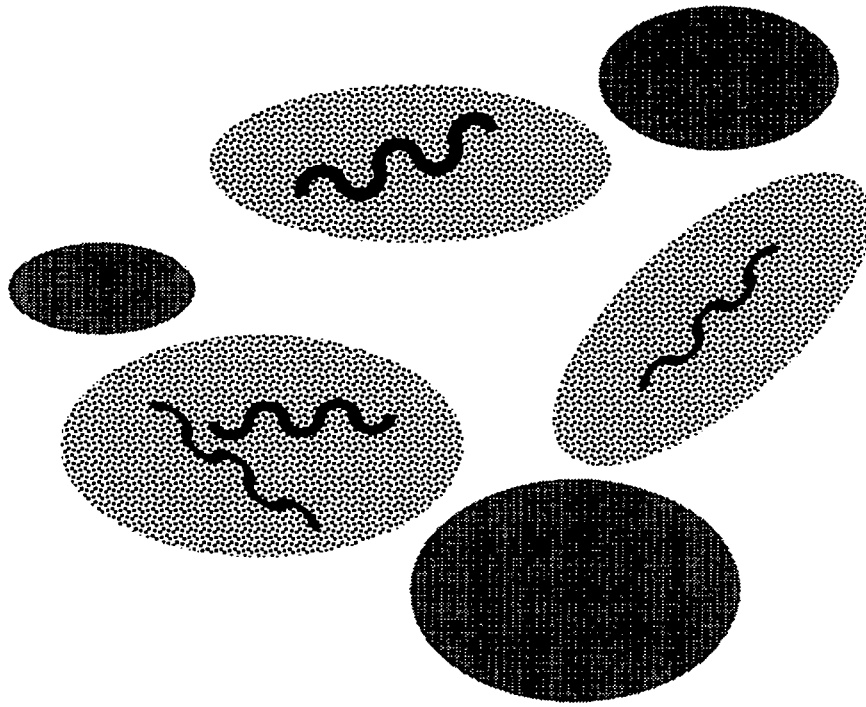


Fig. 1.5

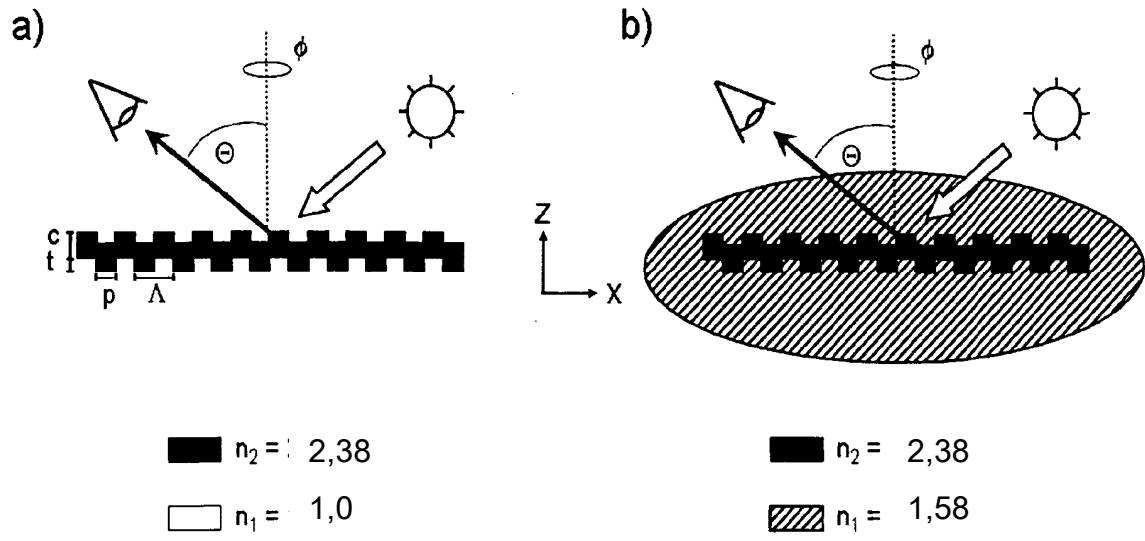


Fig. 1.8

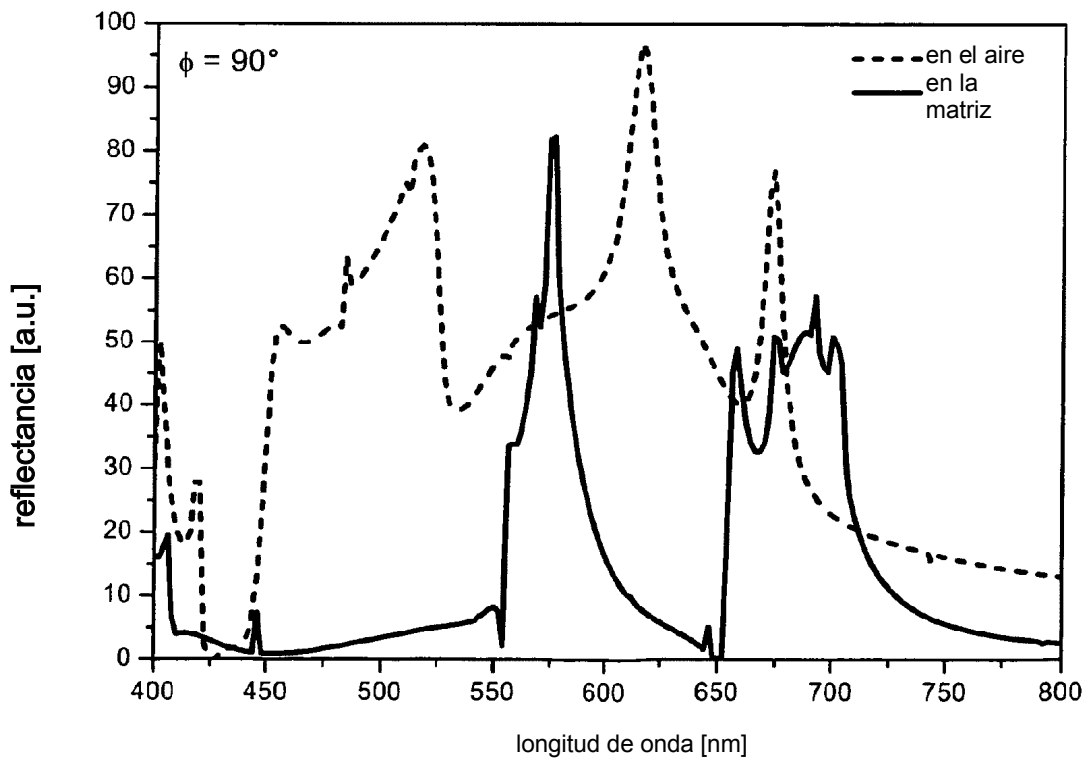
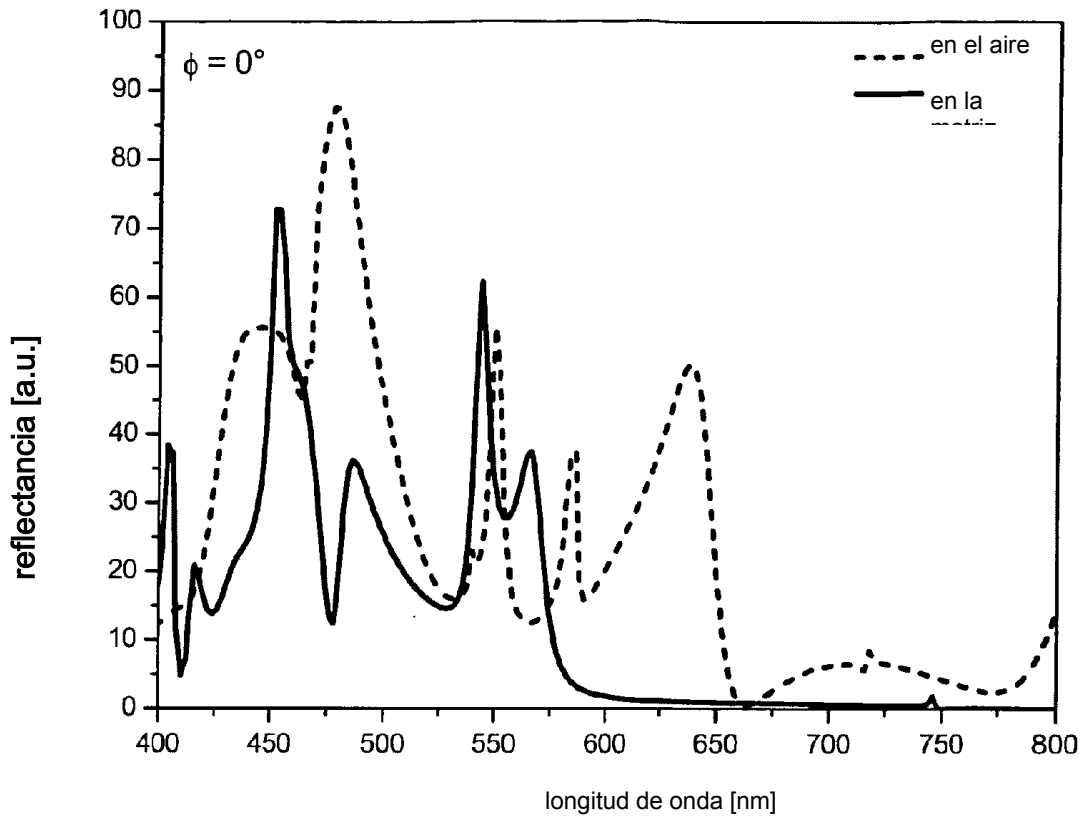


Fig. 1.9

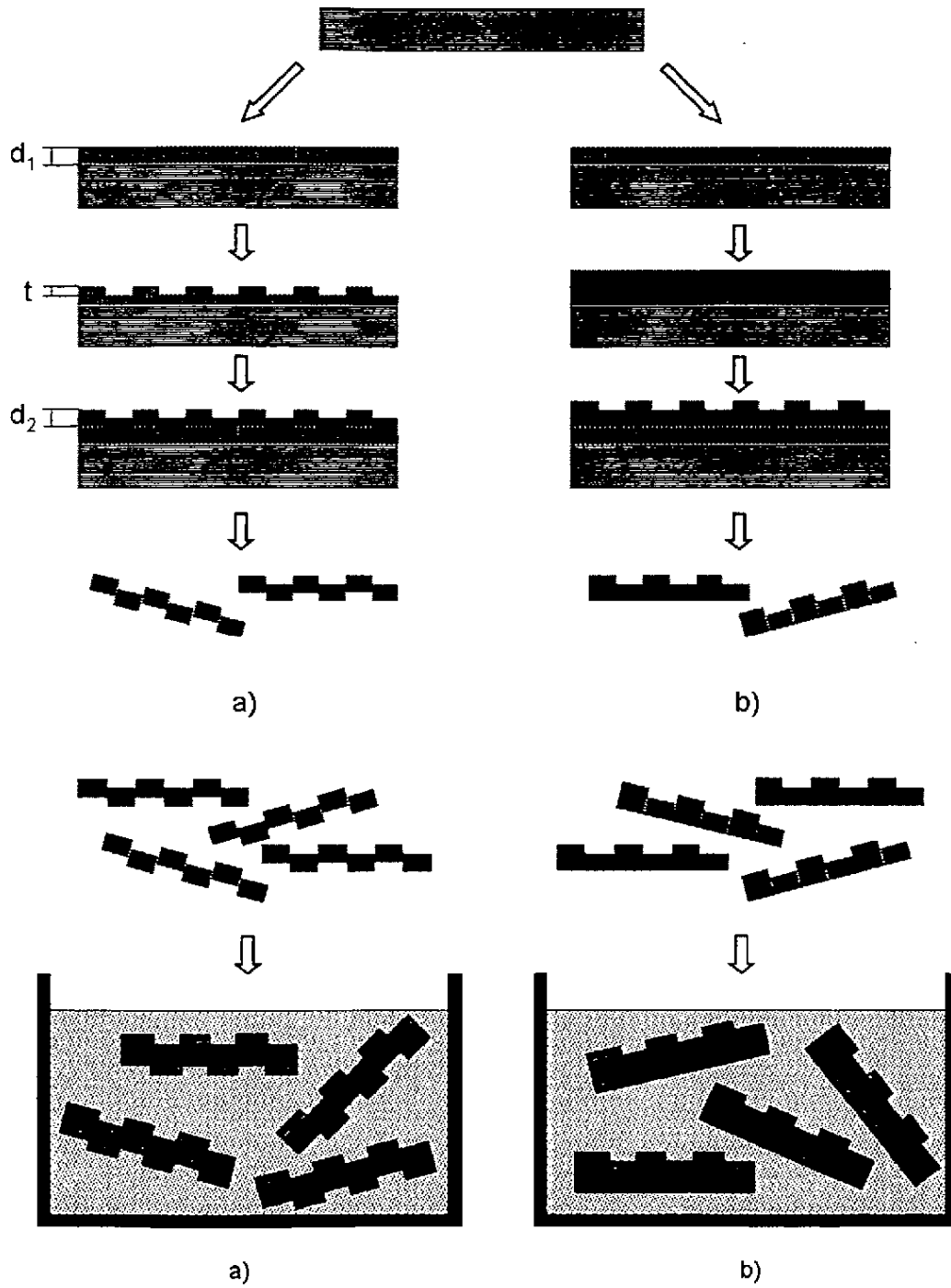


Figure 2.1

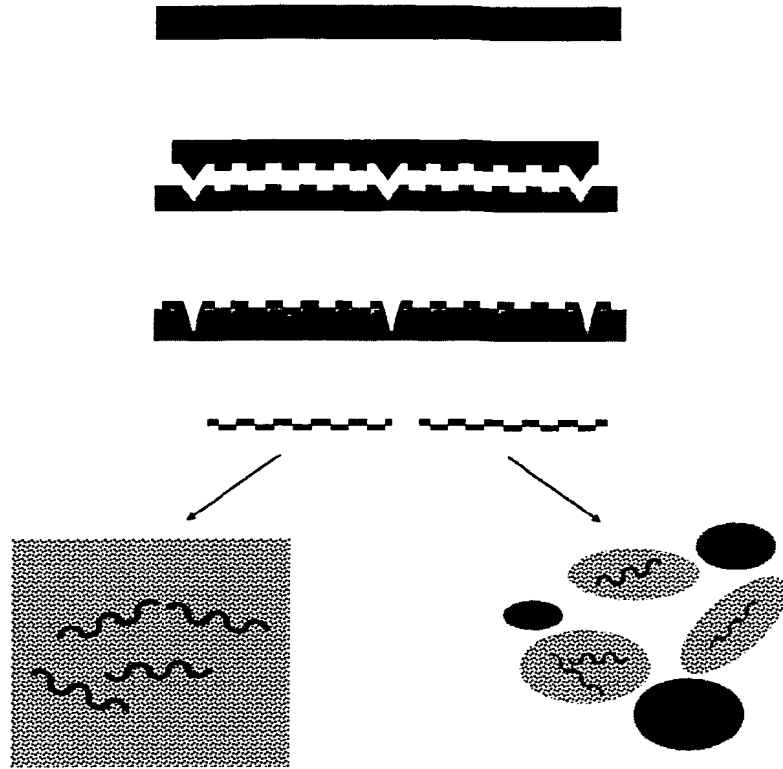


Fig. 2.2



Fig. 3

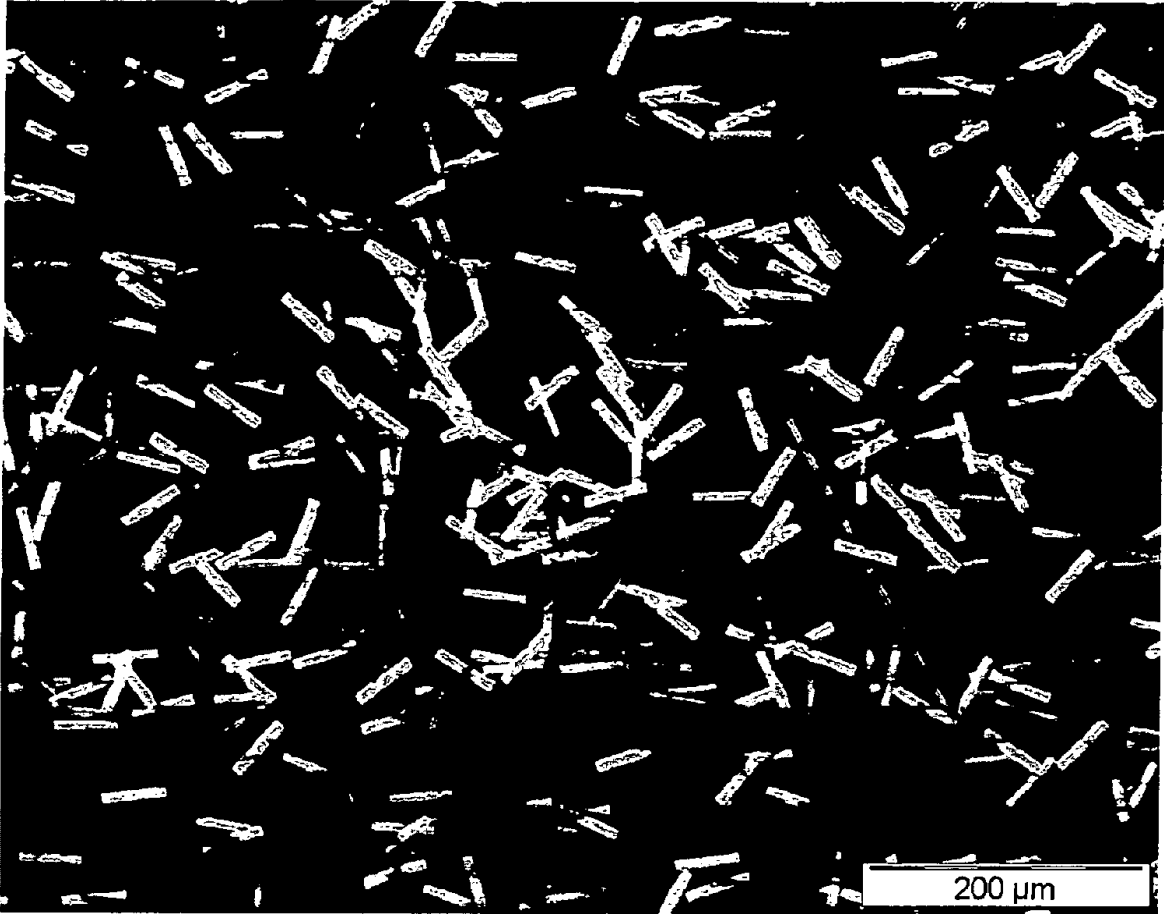


Fig. 4