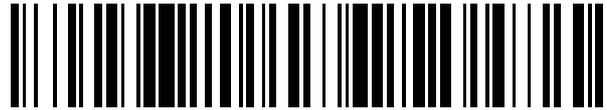


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 414**

51 Int. Cl.:

**A61K 6/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2006 E 06734835 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015 EP 1855639**

54 Título: **Pigmento de efecto multicapa goniocromático transparente**

30 Prioridad:

**12.02.2005 US 652020 P**

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

**19.08.2015**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)  
100 Campus Drive  
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**FULLER, DANIEL J. y  
ZIMMERMANN, CURTIS J.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 543 414 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Pigmento de efecto multicapa goniocromático transparente

**Antecedentes de la invención**

5 Los pigmentos de efecto, también conocidos como pigmentos irisados o nacarados, se basan en el uso de un sustrato laminar, tal como mica o copos de vidrio, que se ha recubierto con una capa de óxido metálico. Estos pigmentos muestran brillo nacarado como resultado del reflejo y la refracción de la luz, y dependiendo del grosor de la capa de óxido metálico, también pueden mostrar efectos de color de interferencia.

10 Los pigmentos de efecto de mica recubierta con dióxido de titanio y mica recubierta con óxido de hierro son los pigmentos de efecto que se encuentran con mayor frecuencia en una base comercial. Los pigmentos en los que el óxido metálico se ha sobrerrecubierto con otro material también son bien conocidos en la técnica.

15 Los pigmentos de efecto disponibles en el mercado que contienen solamente un único recubrimiento de un material de índice de refracción alto proporcionan solo dos interfaces reflectantes entre los materiales. Por tanto, estas dos interfaces de material (y reflejos) son únicamente responsables de la reflectancia conseguida desde la superficie de la laminilla. Por consiguiente, un porcentaje sustancial de la luz incidente se transmite a través de la laminilla y, aunque esto es necesario para crear el aspecto nacarado del pigmento, también disminuye otras propiedades deseables de los pigmentos de efecto tales como el brillo, la cromaticidad y la capacidad encubridora. Para contrarrestar esta consecuencia, la técnica ha mezclado los pigmentos de efecto con otros pigmentos o ha añadido capas adicionales de materiales transparentes y/o de absorción selectiva sobre el pigmento de efecto.

20 Los ejemplos de la técnica anterior que describen pigmentos de efecto con varios recubrimientos incluyen los documentos JP 7-246366, WO 98/53011, WO 98/53012 y la patente de Estados Unidos N° 4.434.010. Todo lo de la técnica anterior requiere que cada capa recubierta posea un grosor óptico igual a un múltiplo de número entero de un cuarto de la longitud de onda a la que se espera interferencia. Dicha construcción de los llamados apilamientos de cuarto de onda es una condición ampliamente aceptada e implementada en las industrias de película fina. A causa de esta limitación, es esencial una combinación de grosor de capa única para crear cada uno de los colores de interferencia del espectro visible. El sustrato base es la única dimensión común a todas las composiciones que presentan diferentes colores de interferencia.

Ahora se ha descubierto que el enfoque de la adherencia al apilamiento de cuarto de onda es innecesario y pueden conseguirse productos adecuados, incluso con ganancias sustanciales en brillo, cromaticidad y capacidad encubridora, sin cumplir ese requisito. Además, pueden lograrse otras numerosas ventajas.

30 Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo pigmento de efecto multicapa, incluyendo que tenga brillo, cromaticidad y/o capacidad encubridora mejorada respecto a otros pigmentos de efecto.

**Sumario de la invención**

35 La presente invención se refiere a un pigmento de efecto multicapa y, más particularmente, a un pigmento de efecto multicapa que incluye un sustrato transparente que tiene una capa de material transparente de índice de refracción alto sobre el mismo y al menos un par de capas que son un material transparente de índice de refracción alto y un material transparente de índice de refracción bajo, en que el número total de capas es un número impar, en que cada dos capas adyacentes que no son de sustrato difieren en el índice de refracción en al menos aproximadamente 0,2 y en que al menos una capa tiene un grosor óptico que es diferente de todas las demás capas, mediante lo cual el pigmento no es un apilamiento de cuarto de onda.

40 Por tanto, la presente invención proporciona un pigmento de efecto multicapa que comprende:

un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre el mismo, siendo el grosor óptico de dicha capa de dióxido de titanio tal que proporcione un matiz blanco a dicho sustrato;

45 una capa de sílice como material de índice de refracción bajo sobre dicha capa de dióxido de titanio y una capa más externa de un material de índice de refracción alto colocada sobre dicha capa de material de índice de refracción bajo;

comprendiendo dicha capa más externa dióxido de titanio que tiene un grosor óptico de aproximadamente 45 a 240 nm, teniendo dicha capa de material de índice de refracción bajo un grosor óptico en el intervalo de aproximadamente 215-470 nm para proporcionar una longitud de trayectoria variable para la luz dependiente del ángulo de incidencia de la luz que está incidiendo sobre la misma;

50 cada capa difiere en el índice de refracción desde cualquier capa adyacente en al menos aproximadamente 0,2 y en la que al menos una capa tiene un grosor óptico que es diferente de todas las demás capas, mediante lo cual el pigmento no es un apilamiento de cuarto de onda; y

dicho pigmento de efecto multicapa tiene un matiz no blanco.

**Descripción de la invención**

De acuerdo con la presente invención, el pigmento de efecto es un producto multiestratificado compuesto por un sustrato transparente que tiene un número impar de capas sobre el mismo y en que al menos una de las capas tiene un grosor óptico que es diferente de todas las demás capas, lo que hace que el pigmento no sea un apilamiento de cuarto de onda.

5 Puede usarse cualquier laminilla lisa encapsulable y transparente como sustrato en la presente invención. Ejemplos de laminillas utilizables incluyen mica, ya sea natural o sintética, caolín, copos de vidrio, oxiclورو de bismuto, óxido de aluminio laminar, o cualquier laminilla transparente de las dimensiones apropiadas. El sustrato no tiene que ser totalmente transparente sino que debería, preferentemente, tener al menos aproximadamente un 75 % de transmisión. El tamaño del sustrato con forma de laminilla no es crucial *per se* y puede adaptarse al uso particular. Generalmente, las partículas tienen dimensiones principales de promedio de aproximadamente 5-250 micrómetros, preferentemente 5-100 micrómetros, y una relación entre las dimensiones superior a aproximadamente 5. El área superficial libre específica (BET) del sustrato es, en general, de aproximadamente 0,2 a 25 m<sup>2</sup>/g.

15 Las capas que encapsulan el sustrato alternan entre materiales de índice de refracción alto y materiales de índice de refracción bajo. Los materiales de índice de refracción alto incluyendo aquellos con un índice de refracción de aproximadamente 2,00 a aproximadamente 3,10. Los materiales de índice de refracción bajo incluyen aquellos con un índice de refracción de aproximadamente 1,30 a aproximadamente 1,80. Los materiales de índice de refracción alto pueden ser dióxido de titanio anatasa, dióxido de titanio rutilo, óxido de hierro, dióxido de circonio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, oxiclورو de bismuto o similares.

20 El CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63a edición informa de los siguientes índices de refracción para estos materiales de índice de refracción alto.

Material	Índice de refracción
TiO <sub>2</sub> - anatasa	2,55
TiO <sub>2</sub> - rutilo	2,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - hematita	3,01
ZrO <sub>2</sub>	2,20
ZnO	2,03
ZnS	2,38
BiOCl	2,15

25 El material de índice de refracción bajo puede ser dióxido de silicio, fluoruro de magnesio, óxido de aluminio, un polímero tal como metacrilato de polimetilo, poliestireno, acetato de etilenvinilo, poliurea, poliuretano, polidivinilbenceno y similares.

El CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63a edición informa de los siguientes índices de refracción para estos materiales de índice de refracción bajo.

Material	Índice de refracción
SiO <sub>2</sub> - amorfo	1,46
MgF <sub>2</sub>	1,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76
Polímeros	1,4 - 1,6 es típico

30 Puede seleccionarse cualquier combinación de materiales con la condición de que las capas adyacentes difieran en el índice de refracción en al menos aproximadamente 0,2, y más preferentemente al menos aproximadamente 0,6. Los materiales son transparente pero pueden tener, como el óxido de hierro, un componente de absorción.

La expresión "un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre el mismo" como se usa en el presente documento significa que el dióxido de titanio puede estar en contacto directo con el sustrato transparente o

pueden estar presentes aditivos u otras capas entre el sustrato transparente y la capa de dióxido de titanio. La expresión "una capa de un material de índice de refracción bajo sobre dicha capa de dióxido de titanio" como se usa en el presente documento significa que la capa de material de índice de refracción bajo puede estar en contacto directo con la capa de dióxido de titanio o pueden estar presentes aditivos u otras capas entre la capa de material de índice de refracción bajo y la capa de dióxido de titanio. La expresión "capa de dióxido de titanio más externa sobre dicha capa de material de índice de refracción bajo" como se usa en el presente documento significa que la capa más externa de dióxido de titanio puede estar en contacto directo con dicha capa de material de índice de refracción bajo o pueden estar presentes aditivos u otras capas entre la capa de material de índice de refracción bajo y la capa más externa de dióxido de titanio.

Las capas individuales pueden aplicarse al sustrato y entre sí usando técnicas bien conocidas en la técnica. Puede utilizarse cualquiera de dichas técnicas. Una de las ventajas de la invención es que pueden usarse las técnicas de sol-gel para aplicar los recubrimientos. Dichas técnicas son bien conocidas y ampliamente practicadas para deposición de capa delgada, y son seguras, económicas y susceptibles a una amplia diversidad de formas y tamaños de partícula. Las técnicas de deposición química por vapor que se han usado en algunas técnicas previas tienen una letanía de aspectos negativos incluyendo riesgos para la seguridad, reactivos caros y limitaciones en infraestructura y tamaño de partícula de sustrato. También se han usado técnicas de recubrimiento multicapa basadas en red monolítica en la técnica previa y sufren de las desventajas de que las partículas de pigmento se forman después de aplicar los recubrimientos y por lo tanto tienen discontinuidades en las capas en los puntos de fractura. Las partículas también deben clasificarse de acuerdo con el tamaño después de fracturarse el monolito, mientras que en la presente invención el tamaño de partícula puede predeterminarse antes del recubrimiento y puede ser constante. Aditivos útiles incluyen agentes directrices del rutilo para dióxido de titanio tales como estaño.

Otra ventaja de la presente invención es que el sustrato y todas las capas tienen un grado apreciable de transparencia y por lo tanto los pigmentos resultantes pueden mostrar reflectancia dependiente de ángulo única que varía de casi totalmente reflectante hasta sustancialmente transmisor según se cambia el ángulo de visión. Muchos pigmentos multirrecubiertos en la técnica previa usan copos de metal como sustratos y dichas capas metálicas no son capaces de transmitir luz y el pigmento resultante es por lo tanto totalmente opaco.

Como el pigmento no es un apilamiento de cuarto de onda, puede darse a la primera capa que está adyacente al sustrato un grosor óptico fijo y variando el grosor de las otras capas, es posible preparar todos los colores de interferencia deseados. Además, la primera y segunda capas de recubrimiento pueden ser fijas y dichos sustratos recubiertos pueden usarse para preparar múltiples productos finales mediante variación de la capa final solamente. La cantidad de combinaciones de capa única necesaria para preparar todos los colores de interferencia con la presente invención es mucho menor que la de la técnica previa. La adherencia a la condición de grosor óptico de cuarto de onda para las capas de las composiciones de la técnica previa excluye el uso de precursores universales de único o doble recubrimiento para composiciones de tres capas.

Aunque puede emplearse cualquier número impar de capas igual a o mayor de tres, se ha descubierto que hay ventajas sustanciales presentes cuando hay tres capas y por lo tanto esto es preferido.

Como se describe a continuación, los grosores de cada una de las capas individuales aplicadas al sustrato se describen como los valores del grosor óptico. El grosor óptico es el producto del grosor físico o geométrico real (t) de la capa y el índice de refracción (n) del material de la capa. Aunque puede ser posible medir el grosor físico de la capa depositada sobre el sustrato, el índice de refracción del material aplicado variará de los valores publicados dependiendo de la densidad y uniformidad de la capa depositada. Típicamente, los valores tabulados de índice de refracción son bien conocidos pero dichos valores se determinan a partir de una estructura uniforme y altamente compactada y sin casi siempre mayores que los valores de índice de refracción de las capas reales depositadas mediante las técnicas de esta invención. Por consiguiente, puede ser difícil obtener el color deseado simplemente aplicando los materiales respectivos a un grosor físico estipulado de la capa en tanto que el índice de refracción puede variar ampliamente dependiendo de la densidad y uniformidad del recubrimiento. Sin embargo, el grosor óptico puede determinarse indirectamente midiendo las longitudes de onda en que suceden interferencias en la muestra y después resolviendo "nt" en las ecuaciones bien conocidas de interferencia constructiva y/o interferencia destructiva. Las ecuaciones escritas a continuación son para incidencia de ángulo normal de la luz solamente, en que el término coseno  $\theta$  se reduce hasta 1 y no necesita aparecer, en aras de simplificar el presente análisis.

Ecuación de interferencia constructiva:

$$nt = m \lambda / 4$$

en la que m=entero impar

n = índice de refracción del material de capa

t = grosor geométrico (físico) del material de capa, en nanómetros

$\lambda$  = la longitud de onda de reflejo máximo, en nanómetros nt = grosor óptico del material de capa, en nanómetros

Ecuación de interferencia destructiva:

$$nt = m \lambda / 2$$

en la que  $m$ =cualquier entero positivo  
 $\lambda$  = la longitud de onda de reflejo mínimo, en nanómetros

5 Midiendo la longitud de onda de interferencia  $\lambda$  de muestras que tienen el color deseado después de cada deposición de capa, puede determinarse fácilmente el grosor óptico de cada capa. Es importante observar que en la presente  
 10 invención, los grosores ópticos de todas las capas no son iguales y por tanto, el pigmento de la presente invención no representa el típico apilamiento de cuarto de onda. Se considera que una capa que tiene el apropiado múltiplo de entero sin decimales para el coeficiente "m" en las ecuaciones, posee el mismo grosor óptico que el caso  $m = 1$ , y por lo tanto la construcción de un apilamiento de capas en que el entero  $m$  se varía a una constante  $\lambda$  aún se considera un apilamiento de cuarto de onda en base a su función. Esta práctica por lo tanto se evita en la presente invención.  
 15 Sorprendentemente, se ha descubierto que pigmentos no de apilamiento de cuarto de onda pueden producir colores deseados, contrario a lo que siempre se consideró en la técnica, que los grosores ópticos de todas las capas tienen que ser iguales.

El material de índice de refracción bajo es sílice, la capa de sílice tiene un grosor óptico en el intervalo de  
 20 aproximadamente 215-470 nm. Esto maximiza el grado de variación de color dependiente de ángulo, que es inherente en capas de sílice. En la presente invención, las capas de sílice tendrán un grosor óptico que proporcionará una longitud de trayectoria variable para luz dependiente del ángulo de incidencia de la luz que está incidiendo sobre la misma. Se prefiere que la capa de material de índice de refracción bajo tenga un grosor suficiente para proporcionar más de 75 y, más preferentemente, más de 100 grados de variación de color por ángulo del matiz.

La primera capa sobre el sustrato y la capa más externa pueden ser iguales o diferentes, y comprenden dióxido de  
 25 titanio. Se apreciará que cuando la primera capa o más interna tiene un grosor óptico fijo y la capa de índice de refracción bajo también tiene un grosor óptico predeterminado, la capa más externa de índice de refracción alto controlará el color de interferencia como resultado de su grosor óptico. Por tanto, la combinación de sustrato/primer  
 30 capa/segunda capa actúa como base universal a partir de la cual pueden lograrse todos los colores de interferencia simplemente variando el grosor óptico de la tercera capa. Se proporciona una primera capa de dióxido de titanio sobre el sustrato, que conduce a un material preliminar de color blanco. Como tal, el grosor óptico de la primera capa de dióxido de titanio varía de aproximadamente 105 a 155 nm.

El grosor óptico de la tercera capa, cuando es titania, en dicha disposición generalmente varía de aproximadamente 45  
 35 a 240 nm, y preferentemente aproximadamente 95-240 nm. Puede conseguirse un color más uniforme si la capa de titania más externa tiene un grosor óptico de al menos 95 nm. Los pigmentos de la presente invención tienen matices no blancos. Un matiz "no blanco" de acuerdo con la presente invención significa que los pigmentos de la presente invención tendrán una cromaticidad ( $0^\circ C^*$ ) de al menos 40,0 y no son un color blanco a perlado o plateado.

La expresión "ángulo rasante" como se usa en el presente documento significa un ángulo de visión que es casi  
 40 paralelo a la superficie de la muestra. Esto está en contraste con la expresión "ángulo de cara" que significa un ángulo de visión que es casi perpendicular a la superficie de la muestra.

Los productos de la presente invención pueden usarse en cualquier aplicación en la que se hayan usado hasta ahora  
 45 pigmentos irisados. Por tanto, los productos de la presente invención tienen un uso ilimitado en todos los tipos de aplicaciones de pintura para automóviles e industrial, especialmente en el campo de los recubrimientos y tintas con color orgánico en que se requiere una profunda intensidad de color. Por ejemplo, estos pigmentos pueden usarse en tonalidad de primer plano o como agentes de estilización para pintar por pulverización todo tipo de vehículos de automoción y no de automoción. Asimismo, pueden usarse en todas las superficies de arcilla/formica/madera/vidrio/metal/esmalte/cerámica y no porosas o porosas. Los pigmentos pueden usarse en composiciones de recubrimiento en polvo. Pueden incorporarse en artículos de plástico accionados por engranaje para la industria juguetera o el hogar. Estos pigmentos pueden impregnarse en fibras para conferir coloración nueva y estética a prendas de ropa y alfombras. Pueden usarse para mejorar el aspecto de zapatos, suelos de caucho y vinilo/mármol, revestimiento de vinilo, y todos los demás productos de vinilo. Además, estos colores pueden usarse en todo tipo de aficiones de modelado.

Las composiciones mencionadas anteriormente en que las composiciones de la presente invención son útiles son bien  
 50 conocidas para los especialistas en la técnica. Los ejemplos incluyen tintas de impresión, esmaltes para uñas, barnices, materiales termoplásticos y termoestables, resinas naturales y resinas sintéticas. Algunos ejemplos no limitantes incluyen poliestireno y sus polímeros mixtos, poliolefinas, en particular, polietileno y polipropileno, compuestos poliacrílicos, compuestos de polivinilo, por ejemplos cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo, poliésteres y caucho, y también filamentos hechos de viscosa y éteres de celulosa, ésteres de celulosa, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, por ejemplo poliglicol tereftalatos y poliacrilonitrilo.

Para una introducción completa a una diversidad de aplicaciones de pigmento, véase Temple C. Patton, editor, The  
 55 Pigment Handbook, volumen II, Applications and Markets, John Wiley and Sons, Nueva York (1973). Además, véase por ejemplo, con respecto a las tintas: R. H. Leach, editor, The Printing Ink Manual, Cuarta Edición, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., Londres (1988), particularmente las páginas 282-591; con respecto a pinturas: C. H. Hare, Protective Coatings, Technology Publishing Co., Pittsburgh (1994), particularmente las páginas 63-288. Por ejemplo, el pigmento puede usarse a un nivel del 10 al 15 % en una tinta litográfica para offset, siendo el resto un

vehículo que contiene resinas de hidrocarburo gelificado y no gelificado, resinas alquídicas, compuestos cerosos y disolvente alifático. El pigmento también puede usarse, por ejemplo, a un nivel del 1 al 10 % en una formulación de pintura para automóviles junto con otros pigmentos que pueden incluir dióxido de titanio, redes acrílicas, agentes de coalescencia, agua o disolventes. El pigmento también puede usarse, por ejemplo, a un nivel del 20 al 30 % en un concentrado de color plástico en polietileno.

En el campo de los cosméticos y el cuidado personal, estos pigmentos pueden usarse en el área del ojo y en todas las aplicaciones externas y de aclarado. Están restringidos solamente para el área de los labios. Por tanto, pueden usarse en pulverizaciones capilares, polvos faciales, maquillaje para piernas, loción repelente de insectos, masa/crema de máscara de pestañas, esmalte para uñas, quitaesmalte de uñas, loción perfumada, y champús de todo tipo (gel o líquido). Además, pueden usarse en crema para el afeitado (concentrado para aerosol, sin brocha, de enjabonado), barra de brillo para la piel, maquillaje para la piel, preparado capilar, sombra de ojos (líquido, pomada, polvo, barra, prensado o crema), delineador de ojos, barra de colonia, colonia, emoliente de colonia, baño de burbujas, loción corporal (hidratante, limpiadora, analgésica, astringente), loción para después del afeitado, leche para después del baño y loción de protección solar.

Los presentes pigmentos de efecto también pueden usarse en combinación con alimentos o bebidas o para recubrir alimentos.

Para ilustrar adicionalmente la invención, a continuación se exponen diversos ejemplos. En estos ejemplos, así como durante toda la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas están en grados centígrados, salvo que se indique otra cosa.

### 20 Ejemplo 1

Se equipó un matraz Morton de 5 litros con un agitador mecánico y se cargó con una suspensión de 150 gramos de mica de 50 micrómetros de diámetro promedio en 1,0 litro de H<sub>2</sub>O. La suspensión se calentó hasta 74 °C y se agitó a 200 RPM y se bajó hasta pH 2,2 con HCl. Se bombeó una solución de TiCl<sub>4</sub> al 40 % a 0,75 ml por minuto a pH 2,2 hasta que el sombreado de la mica fuera blanco perlado, lo que requiere 190 gramos de solución. El pH se mantuvo constante añadiendo solución de NaOH al 35 % durante la adición.

El pH de la suspensión se elevó rápidamente hasta 8,25 añadiendo solución de NaOH al 35 % y la velocidad de agitación se elevó hasta 250 RPM. Se añadieron 1563,0 gramos de solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O al 20 % a 5,7 gramos/minuto manteniendo al mismo tiempo el pH a 8,25 con solución de HCl al 28 %. Después se filtró una pequeña muestra de suspensión y se calcinó a 850 °C. El color de interferencia de la laminilla fue amarillo como se había previsto de la combinación de capa de titania más sílice.

Después, se redujo el pH de la suspensión hasta 2,2 añadiendo solución de HCl al 28% a una velocidad de 0,75 ml/minuto. La velocidad de agitación se disminuyó de nuevo hasta 200 RPM. La segunda capa de titania se recubrió añadiendo de nuevo solución de TiCl<sub>4</sub> al 40% a 0,75 ml/minuto. Se filtraron unas pocas muestras pequeñas de suspensión, se calcinaron a 850 °C, y se evaluaron en extracción hasta que se obtuvo el producto diana a 253 gramos de TiCl<sub>4</sub> al 40 % añadido. La suspensión completa se procesó después para producir el producto calcinado deseado que mostraba un color normal verde de alta cromaticidad que saltaba a un color violeta a un ángulo rasante de la tarjeta de extracción. Las propiedades de color del pigmento concordaban con las propiedades de la Muestra 19 en la tabla del Ejemplo 6.

### Ejemplo 2

Se equipó un matraz Morton de 5 litros con un agitador mecánico y se cargó con una suspensión de 832 gramos de copos de vidrio de borosilicato de 100 micrómetros de diámetro promedio en 1,67 litros de H<sub>2</sub>O. La suspensión se calentó hasta 80 °C, se agitó a 300 RPM y ajustó hasta pH 1,4 con HCl al 28 %. Se bombearon 47,0 gramos de solución de SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O al 20 % a 2,4 gramos por minuto manteniendo al mismo tiempo el pH a 1,4 con solución de NaOH al 35 %, y después la suspensión se agitó durante un periodo de digestión de 30 minutos a temperatura.

Se añadió una solución de TiCl<sub>4</sub> al 40 % a 2,0 gramos por minuto hasta que se confirió un sombreado blanco perlado al vidrio a 144 gramos de solución añadida. No se extrajo muestra y el pH de la suspensión se elevó rápidamente hasta 8,25 añadiendo solución de NaOH al 35 %, que se usó para controlar el pH a 1,4 durante la adición de TiCl<sub>4</sub>. La temperatura de disminuyó hasta 74 °C, y después se añadieron 1290,0 gramos de solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O al 20 % a 5,4 gramos por minuto controlando al mismo tiempo el pH a 8,25 con solución de HCl al 28 %. Se filtró una muestra pequeña de la suspensión y se calcinó a 625 °C.

El pH de la suspensión se redujo hasta 1,4 con solución de HCl al 28 % añadida a 0,8 ml/minuto, y la temperatura se retornó hasta 80 °C. La etapa previa de adición de SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O se repitió literalmente, así como la adición de TiCl<sub>4</sub> al 40 %. Se filtraron tres muestras de la suspensión y se calcinaron a 625 °C después de añadir 106 gramos, 164 gramos y 254 gramos de solución de TiCl<sub>4</sub> respectivamente. Los colores de interferencia normales de las 3 muestras fueron azul, turquesa y verde que saltaban a rojo, violeta y azul-violáceo respectivamente a ángulos rasantes de visión. La muestra de color normal verde era esencialmente un análogo exacto al producto final producido en el Ejemplo 1. Las tres muestras mostraron una cromaticidad sustancialmente mayor que los productos de copos de vidrio de un único

recubrimiento disponibles en el mercado (Engelhard Corporation REFLECKS™). El pigmento azul tenía propiedades de color que concordaban con la Muestra 8 de la tabla en el Ejemplo 6.

### Ejemplo 3

5 Siguiendo el procedimiento general dado en el Ejemplo 2, se preparó un pigmento de efecto que cambia de color rojo a amarillo repitiendo la primera capa de TiO<sub>2</sub> con sombreado blanco perlado del Ejemplo 1, añadiendo 860,3 gramos de la solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O al 20 %, y una capa final de TiO<sub>2</sub> de 293 gramos de solución de TiCl<sub>4</sub> al 40 %.

### Ejemplo 4

10 Siguiendo el procedimiento general dado en el Ejemplo 2, se preparó un pigmento de efecto que cambia de color violeta a naranja repitiendo la primera capa de TiO<sub>2</sub> con sombreado blanco perlado, añadiendo 1147,0 gramos de la solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O al 20%, y una capa final de TiO<sub>2</sub> de 133 gramos de solución de TiCl<sub>4</sub> al 40%. El pigmento tenía propiedades de color que concordaban con la Muestra 5 de la tabla en el Ejemplo 6.

### Ejemplo 5

15 Se equipó un matraz Morton de 5 litros con un agitador mecánico y se cargó con una suspensión de 250 gramos de copos de vidrio de borosilicato de 81 micrómetros de diámetro promedio y un área superficial específica BET medida a 0,75 m<sup>2</sup>/g en 1,2 litros de H<sub>2</sub>O. La suspensión se calentó hasta 82 °C, se agitó a 300 RPM y ajustó hasta pH 1,4 con HCl al 28 %. Se bombearon 56,0 gramos de solución de SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O al 20% a 2,4 gramos por minuto manteniendo al mismo tiempo el pH a 1,4 con solución de NaOH al 35 % y después la suspensión se agitó durante un periodo de digestión de 30 minutos a temperatura.

20 Se añadió una solución de TiCl<sub>4</sub> al 40 % a 2,0 gramos por minuto hasta que se confirió un sombreado blanco perlado al vidrio a 173 gramos de solución añadida. No se extrajo muestra y el pH de la suspensión se elevó rápidamente hasta 8,25 añadiendo solución de NaOH al 35 %, que se se usó para controlar el pH a 1,4 durante la adición de TiCl<sub>4</sub>. La temperatura de disminuyó hasta 74 °C, y después se añadieron 1393,8 gramos de solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O al 20 % a 5,4 gramos por minuto controlando al mismo tiempo el pH a 8,25 con solución de HCl al 28 %. Se filtró una muestra pequeña de la suspensión y se calcinó a 625 °C y el color de interferencia seco fue igual que el de la combinación de 25 titania más sílice en el ejemplo 1.

30 El pH de la suspensión se redujo hasta 1,4 con solución de HCl al 28 % añadida a 1,0 ml/minuto y la temperatura se retornó hasta 82 °C. La etapa previa de adición de SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O se repitió literalmente, así como la adición de TiCl<sub>4</sub> al 40 %. Se filtraron tres muestras de la suspensión y se calcinaron a 625 °C después de añadir 133 gramos, 190 gramos y 281 gramos de solución de TiCl<sub>4</sub> respectivamente. Los colores de interferencia normales de las 3 muestras fueron azul, turquesa y verde que saltaban a rojo, violeta y azul-violáceo respectivamente a ángulos rasantes de visión. Las 3 muestras eran análogos esencialmente exactos a los productos producidos en el Ejemplo 2.

### Ejemplo 6

Los productos de pigmento de efecto se exponen en la siguiente tabla.

**Grosor óptico de la capa y datos teóricos de color**

Nº de muestra	Color normal <sup>3</sup>	Primera capa de TiO <sub>2</sub> , Nm <sup>1</sup>	Capa de sílice, Nm <sup>2</sup>	Segunda capa de TiO <sub>2</sub> , Nm <sup>1</sup>	0° L*	0° a*	0° b*	0° C*	60° L*	60° a*	60° b*	60° C*
2	Oro	134	263	48	76,3	0,8	53,2	53,2	80,5	-8,1	13,9	16,1
4	Rojo	134	467	215	70,9	42,5	0,3	42,5	82,0	-21,0	32,0	38,3
5	Violeta	134	292	95	59,1	60,8	-48,9	78,0	78,9	-1,2	33,0	33,0
6	Violeta	134	307	72	55,1	66,3	-52,8	84,8	77,0	-1,4	35,6	35,6
7	Violeta	134	329	48	51,5	63,8	-54,5	83,9	73,8	-0,8	36,9	36,9
8	Azul	134	329	95	62,2	0,1	-51,0	51,0	71,2	27,8	-4,7	28,2
9	Azul	134	336	84	60,4	1,7	-53,3	53,3	70,3	28,4	-5,0	28,8
10	Azul	134	350	67	58,3	0,1	-54,1	54,1	68,0	30,5	-7,0	31,3
11	Azul	134	365	50	56,9	0,4	-52,5	52,5	66,2	30,2	-6,9	31,0
12	Turquesa	134	329	129	72,5	-30,6	-31,0	43,6	68,4	37,1	-18,1	41,3
13	Turquesa	134	350	95	71,2	-34,3	-33,5	47,9	65,6	40,8	-23,6	47,1
14	Turquesa	134	365	76	69,5	-35,9	-34,4	49,7	63,2	44,1	-27,1	51,8
15	Turquesa	134	380	60	67,1	-34,7	-34,8	49,1	61,1	45,7	-28,5	53,9
16	Verde	134	277	222	64,7	-54,7	0,1	54,7	63,5	42,9	-13,7	45,0
17	Verde	134	292	210	69,4	-53,3	-0,4	53,3	63,1	43,2	-18,6	47,0
18	Verde	134	307	198	74,1	-50,1	0,5	50,1	62,9	42,3	-24,6	48,9
19	Verde	134	329	179	79,7	-43,3	2,2	43,4	63,0	37,9	-32,4	49,9

1. ± 12 nm

2. ± 8 nm

3. Matiz incidente normal. El matiz del color de interferencia resultante de un ángulo de visión que es perpendicular al plano de la tarjeta de extracción, y en que la luz incidente sobre la tarjeta de extracción también es desde la perpendicular o próxima a ella

**REIVINDICACIONES**

1. Un pigmento de efecto multicapa que comprende:
  - 5 un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre el mismo, siendo el grosor óptico de dicha capa de dióxido de titanio tal que proporcione un matiz blanco a dicho sustrato, y varía de aproximadamente 105 a 155 nm;
  - 10 una capa de sílice como material de índice de refracción bajo sobre dicha capa de dióxido de titanio y una capa más externa de un material de índice de refracción alto colocado sobre dicha capa de material de índice de refracción bajo; comprendiendo dicha capa más externa dióxido de titanio que tiene un grosor óptico de aproximadamente 45 a 240 nm, teniendo dicha capa de material de índice de refracción bajo un grosor óptico en el intervalo de aproximadamente 215-470 nm para proporcionar una longitud de trayectoria variable para luz dependiente del ángulo de incidencia de la luz que está incidiendo sobre la misma;
  - 15 cada capa difiere en el índice de refracción de cualquier capa adyacente en al menos aproximadamente 0,2 y en el que al menos una capa tiene un grosor óptico que es diferente de todas las demás capas, mediante lo cual el pigmento no es un apilamiento de cuarto de onda; y
  - dicho pigmento de efecto multicapa tiene un matiz no blanco.
2. El pigmento de efecto multicapa de la reivindicación 1, en el que dicho sustrato transparente es copos de vidrio.
3. El pigmento de efecto multicapa de la reivindicación 1, en que el grosor óptico de dicha capa interna de dióxido de titanio es de aproximadamente 134 +- 12 nm.
- 20 4. El pigmento de efecto multicapa de la reivindicación 3, en el que el grosor óptico de dicha capa de dióxido de silicio es de 292 +- 8 nm y dicha capa más externa tiene un grosor óptico de 95 +- 12 nm y dicho pigmento tiene un matiz violeta normal.
5. El pigmento de efecto multicapa de la reivindicación 3, en el que el grosor óptico de dicha capa de dióxido de silicio es de 326 a 336 +- 8 nm y dicha capa más externa tiene un grosor óptico de 84 +- 12 nm o 95 +- 12 nm y dicho pigmento tiene un matiz azul normal.
- 25 6. El pigmento de efecto multicapa de la reivindicación 3, en el que el grosor óptico de dicha capa de dióxido de silicio es de 329 +- 8 nm y dicha capa más externa tiene un grosor óptico de 129 +- 12 nm y dicho pigmento tiene un matiz turquesa normal.
7. Una composición cosmética que incluye un pigmento, siendo dicho pigmento el pigmento de efecto de la reivindicación 1.
- 30