

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 901**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2004** **E 04005556 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015** **EP 1469041**

54 Título: **Pigmentos plateados**

30 Prioridad:

27.03.2003 DE 10313978

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

16.09.2015

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)
FRANKFURTER STRASSE 250
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, CHRISTOPH, DR.;
DELP, TANJA y
DIETZ, JOHANN, DR.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 545 901 T3

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

DESCRIPCIÓN

Pigmentos plateados

La presente invención se refiere a pigmentos plateados de interferencia basados en sustratos transparentes en forma de escama con bajo índice de refracción y su utilización en pinturas, barnices, tintas de impresión, plásticos, como material dopante para el marcado láser de plásticos y papeles, como aditivo en el sector alimentario y farmacéutico, y en formulaciones cosméticas.

Los pigmentos de brillo o de efecto se utilizan en muchos campos de la técnica, en particular en el campo de los barnices para la automoción, del recubrimiento decorativo, en plásticos, en pinturas y en tintas de impresión, así como en formulaciones cosméticas.

Los pigmentos de brillo que presentan un cambio de color entre varios colores de interferencia dependiendo del ángulo son de especial interés para los barnices usados en automoción, así como para documentos infalsificables debido a su iridación.

Son de especial relevancia los pigmentos nacarados con base mineral. Los pigmentos nacarados se producen mediante el recubrimiento de un portador inorgánico en forma de escama con una capa de alta refracción, principalmente oxidica. El color de estos pigmentos se genera mediante la reflexión parcial selectiva para la longitud de onda y la interferencia de la luz reflejada o transmitida en la interfaz medio/óxido u óxido/sustrato.

El color de interferencia de estos pigmentos viene determinado por el grosor de la capa de óxido. El tono cromático de un pigmento plateado se produce mediante una sola capa de alto índice de refracción en el sentido óptico, cuyo grosor óptico determina un máximo de reflexión (1.^{er} orden) en el rango de longitudes de onda visibles, aprox. a 500 nm. El ojo humano percibe esta longitud de onda como color verde. La curva de intensidad de este máximo en el eje de la longitud de onda es tan ancha, y refleja tanta luz en la zona del espectro visible, que el ojo humano aprecia una impresión muy clara, pero incolora.

De acuerdo con las reglas conocidas de la óptica de las capas finas, en particular del revestimiento antirreflectante de los componentes ópticos, la intensidad de la luz reflejada aumenta considerablemente con la disposición de varias capas con índices de refracción altos y bajos alternos en comparación con una capa individual. Así se eleva la intensidad de la luz reflejada aprox. un 60 % mediante la aplicación de un sistema de capas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ sobre partículas de mica en comparación con un sistema de capa simple de TiO_2 . Debido a ello, el perfil de la luz reflejada mediante interferencia se vuelve considerablemente más pronunciado, de modo que para uno de estos sistemas de varias capas se debe esperar un color de reflexión intenso y brillante. Los pigmentos de este tipo se describen en DE 196 18 569 A1.

Según el estado de la técnica, por ejemplo US 3,087,828, EP 0 757 085 A2 y WO 02/090448 A2, se conocen pigmentos plateados basados en escamas de mica y de vidrio. Las escamas de mica tienen una variación muy amplia del grosor de capa y, por tanto, se comportan de forma neutral respecto al color de interferencia. Con ello, los pigmentos nacarados que presentan un único revestimiento de mica de alta refracción constituyen un sistema de capa simple, es decir, el color de interferencia queda determinado exclusivamente por el grosor de la capa del óxido metálico con alto índice de refracción. Por tanto, el margen de creación del color de un pigmento plateado de óxido metálico/mica queda muy limitado.

Además, debido a su estructura de capas, las partículas de mica presentan irregularidades en la superficie que provocan dispersión, con lo que se reduce la transparencia y la calidad de color del producto. Además, la mica presenta un color del cuerpo marrón grisáceo más o menos pronunciado. Esta propiedad disminuye aún más la transparencia e influye de maneras no deseadas en el color de absorción de los medios de aplicación.

Además se conocen pigmentos de capas múltiples que causan una impresión de color plateado, como se describen, por ejemplo, en EP 1213330 A1. En estos pigmentos se puede suprimir un color intenso aplicando una capa muy fina de SiO_2 (aprox. 50 nm) en la secuencia de capas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Al igual que los pigmentos plateados de una sola capa basados en mica, estos pigmentos ofrecen poco margen en la creación de las propiedades de color, además de la desventaja explicada anteriormente de tener mica como sustrato.

Por tanto, el cometido de la presente invención es disponer de un pigmento de interferencia de color plateado que destaque especialmente por su elevada transparencia, su color del cuerpo blanco puro y unas posibilidades de creación de color que vayan más allá de un mero efecto plateado.

Sorprendentemente, ahora se ha observado que una escama transparente con bajo índice de refracción recubierta por una fina capa de TiO_2 , como por ejemplo una escama de SiO_2 , produce un efecto de color plateado. Esto se

consigue mediante el recubrimiento de la escama con una capa de TiO_2 , cuyo grosor se ajusta exactamente al grosor de la escama.

En comparación con los pigmentos plateados de recubrimiento simple basados en mica y los pigmentos de interferencia del documento EP 1213330 A1, los pigmentos de la presente invención presentan las siguientes características:

- excelente transparencia en el medio de aplicación
- color del cuerpo blanco puro
- color de interferencia plateado muy claro.

Además de estas propiedades, los pigmentos de la presente invención destacan frente a los pigmentos de interferencia conocidos por las siguientes características:

- fuerte efecto brillo
- tono cromático ajustable
- tono cromático dependiente del ángulo.

Se puede ajustar dicho tono cromático mediante el ajuste del grosor de la capa de TiO_2 y mediante la elección de una escama transparente, como por ejemplo escamas de SiO_2 , de distintos grosores en intervalos amplios, sin que se pierda la sensación de un pigmento de interferencia.

Por tanto, el objeto de la invención son los pigmentos plateados de interferencia basados en sustratos transparentes con forma de escama y bajo índice de refracción, según la reivindicación 1, que presentan un recubrimiento de TiO_2 con alto índice de refracción, un espesor de la capa de 5-300 nm y una capa protectora externa opcional.

Asimismo, el objeto de la presente invención es el uso de los pigmentos plateados según la invención en colores, barnices, tintas de impresión, plásticos, masas para botones, materiales cerámicos, vidrios, recubrimiento de semillas, como material dopante para el marcado láser de plásticos y papeles, como aditivo para la coloración en la industria alimentaria y farmacéutica y, especialmente, en formulaciones cosméticas. Además, los pigmentos según la invención también son adecuados para la fabricación de preparados de pigmentos y preparados secos como granulados, pastillas, pellets, briquetas, etc. Los preparados secos son especialmente adecuados para tintas de impresión y formulaciones cosméticas.

Los sustratos base adecuados para los pigmentos de interferencia según la invención son sustratos con un índice de refracción de $< 1,9$ como las partículas de SiO_2 en forma de escama, como se describen, por ejemplo, en WO 93/08237. Por otra parte, además de las escamas de SiO_2 mencionadas anteriormente, son adecuados los sustratos transparentes con forma de escama ya conocidos por los expertos, como escamas de Al_2O_3 , escamas de vidrio y partículas de plástico con forma de escama. Los sustratos preferidos son las escamas de SiO_2 . Las propiedades especiales, como el tono cromático ajustable y, sobre todo, dependiente del ángulo, se refuerzan especialmente con un grosor medio definido con una distribución estrecha del grosor.

Por tanto, la desviación estándar del grosor de las escamas de sustrato debería ser de $\leq 20 \%$, preferentemente $\leq 10 \%$ y especialmente preferible $\leq 5 \%$, referido al grosor medio de la capa.

El tamaño del sustrato base no es en sí mismo crítico y puede ajustarse a la correspondiente finalidad de aplicación. Normalmente, los sustratos transparentes en forma de escama presentan un grosor medio de entre 0,02 y 10 μm , preferentemente entre 0,03 y 5 μm , en particular entre 0,05 y 3 μm . La extensión en las otras dos dimensiones se encuentra generalmente entre 1 y 450 μm , preferentemente entre 2 y 200 μm y en particular entre 5 y 100 μm .

Para la obtención de un efecto plateado puro con tonos cromáticos superpuestos dependientes del ángulo, es importante que el espesor medio de la escama individual se mantenga con una desviación estándar de $\leq 20 \%$.

Preferentemente, el factor de forma (relación de aspecto: relación entre el diámetro y el grosor) del sustrato es de 1-1000, especialmente de 3-500 y el más preferible es de 5-200.

El grosor de la capa de TiO_2 y del sustrato, como por ejemplo del sustrato de SiO_2 , es esencial para las propiedades ópticas del pigmento. Se debe ajustar el espesor de la capa con precisión y adaptarlo al grosor medio de la escama de sustrato. El grosor de la capa de TiO_2 asciende a 5-300 nm, preferiblemente 10-200 nm, en particular 30-150 nm.

5 Los pigmentos según la invención se pueden fabricar de forma relativamente fácil mediante la producción de una capa de interferencia de TiO_2 de alta refracción con grosor definido de forma precisa y superficie lisa sobre los sustratos en forma de escama finamente divididos. El TiO_2 puede presentarse como rutilo o anatasa. El TiO_2 se presenta preferentemente en la variedad alotrópica rutilo. Se prefieren en particular escamas de SiO_2 recubiertas con una capa de rutilo.

10 Como sustrato, son adecuados todos los materiales transparentes orgánicos e inorgánicos que se pueden elaborar con forma de escamas finas con una distribución del espesor estrecha. Entre los sustratos orgánicos entran en consideración, entre otros, los polímeros, como por ejemplo poliéster (ej. PET), policarbonatos, poliimidas, polimetacrilatos.

15 Se prefieren especialmente pigmentos de interferencia con base de SiO_2 , Al_2O_3 , todos los cristales individuales de apariencia escamosa y escamas de vidrio que estén recubiertos de una fina capa de dióxido de titanio.

La capa de óxidos metálicos se aplica preferentemente mediante química húmeda, pudiéndose emplear procedimientos de recubrimiento de química húmeda desarrollados para la fabricación de pigmentos nacarados. Este tipo de procedimientos se describen, por ejemplo, en los documentos DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 o también en otras patentes conocidas por los especialistas y otras publicaciones.

20 En el recubrimiento húmedo, las partículas de sustrato se suspenden en agua y se mezclan a un pH adecuado para la hidrólisis con una o varias sales de titanio hidrolizables que se seleccionan de forma que los óxidos metálicos o hidróxidos metálicos precipiten directamente sobre las escamas, sin que se produzcan coprecipitaciones considerables. El valor de pH se suele mantener constante mediante la dosificación simultánea de una base y/o un ácido. A continuación se separan los pigmentos, se lavan y secan a 50-150 °C y, dado el caso, se recuecen durante 0,5-3 h a una temperatura de recocido que puede optimizarse considerando el recubrimiento presente cada vez. Por regla general, la temperatura de recocido está comprendida entre 250 y 1000 °C, preferiblemente entre 350 y 950 °C.

30 Además, el recubrimiento también puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fluidizado mediante recubrimiento en fase gas, en el que pueden emplearse los procedimientos análogos propuestos, por ejemplo, en los documentos EP 0 045 851 A1 y EP 0 106 235 A1 para la fabricación de pigmentos nacarados.

El tono cromático de los pigmentos se puede variar en márgenes muy amplios a la vez que se mantiene el efecto plateado mediante la elección de diferentes cantidades de cobertura o del grosor de las capas resultantes de ello. 35 El ajuste fino para un tono cromático determinado puede conseguirse, aparte de la pura elección de las cantidades, mediante la aproximación al color deseado controlada metrológica o visualmente.

Para aumentar la estabilidad frente a la luz, el agua y la intemperie, a menudo conviene, dependiendo del campo de aplicación, someter el pigmento preparado a un posrecubrimiento o postratamiento. Como posrecubrimientos o postratamientos entran en consideración, por ejemplo, los procedimientos descritos en los documentos patente DE 22 15 191, DE-A 31 51 354, DE-A 32 35 017 o DE-A 33 34 598. Mediante este posrecubrimiento aumenta más la estabilidad química o se facilita la manipulación del pigmento, en particular la integración en diferentes medios. Para mejorar la humectabilidad, la capacidad de dispersión y/o la compatibilidad con los medios de aplicación, se pueden aplicar recubrimientos funcionales de Al_2O_3 o ZrO_2 o sus mezclas o fases mixtas sobre la superficie del pigmento. Además, son posibles los posrecubrimientos orgánicos o combinados orgánicos/inorgánicos, por ejemplo con silanos, como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204, U.S. 5,759,255, U.S. 5,571,851, WO 01/92425 o en J. J. Ponjeé, Philips Technical Review, Vol. 44 N.º 3, 81 y ss. y P. H. Harding J. C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 N.º 4, páginas 471-493.

Los pigmentos plateados según la invención son fáciles y sencillos de manejar. Se puede introducir los pigmentos mezclándolos simplemente en el sistema de aplicación. No es necesaria una costosa molienda y dispersión de los pigmentos. 50

Como los pigmentos plateados según la invención aúnan un fuerte brillo con una elevada transparencia y un color del cuerpo blanco puro, con ellos se pueden conseguir efectos especialmente eficaces en los distintos medios de aplicación sin influir de manera notable en el color de absorción.

Se sobreentiende que para las distintas finalidades de aplicación también se pueden utilizar de forma ventajosa los pigmentos de interferencia mezclados con colorantes orgánicos, pigmentos orgánicos u otros pigmentos, como por ejemplo, pigmentos transparentes o de cobertura blancos, coloreados o negros, así como con óxidos de hierro en forma de escama, pigmentos orgánicos, pigmentos holográficos, LCP (Liquid Crystal Polymers) y pigmentos brillantes convencionales transparentes, coloreados o negros con base de escamas de mica y SiO₂ recubiertas de óxidos metálicos, etc. Los pigmentos de interferencia pueden mezclarse en cualquier proporción con pigmentos y cargas comerciales.

En las distintas aplicaciones, también se puede combinar el pigmento según la invención con otros colorantes de todo tipo, como colorantes y pigmentos de absorción orgánicos y/o inorgánicos, pigmentos de interferencia multicapa, como Timiron[®], Sicopearl[®] (BASF AG), ChromaFlair[®] (Flex Products Inc.), pigmentos de BiOCl, *Fischsilber* (pigmento perlado derivado de escamas de pez), pigmentos metálicos, como los de la empresa Eckart. Además, no se fijan límites a la concentración y a la proporción de la mezcla.

Los pigmentos según la invención son compatibles con una multitud de sistemas de color, preferentemente en el campo de los barnices, las pinturas y las tintas de impresión. Para la fabricación de tintas de impresión para, por ejemplo, impresión en huecogrado, impresión flexográfica, impresión offset o barnizado de sobreimpresión offset, son adecuados una multitud de aglutinantes, especialmente los de tipo soluble en agua, como los que venden las empresas BASF, Marabu, Pröll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegberg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco o Coates Screen INKS GmbH. Las tintas de impresión pueden estar preparadas sobre una base de agua o de disolvente. Asimismo, los pigmentos son adecuados para el marcado láser de papel y plásticos, así como para aplicaciones en el sector agrario, tales como películas para invernaderos o para la coloración de lonas.

El pigmento plateado según la invención se puede utilizar para la pigmentación de barnices, tintas de impresión, plásticos, películas agrarias, recubrimiento de semillas, colorantes alimentarios, masas para botones, recubrimiento de medicamentos o formulaciones cosméticas como lápices de labios, lacas de uñas, polvos compactos, champús, polvos sueltos y geles. La concentración de la mezcla de pigmentos en un sistema de aplicación que se tiene que pigmentar normalmente se encuentra entre el 0,1 y el 70 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 50 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 10 % en peso respecto al contenido en sólidos total del sistema. Normalmente depende del caso concreto de aplicación.

Los plásticos que contienen el pigmento plateado según la invención en cantidades del 0,01 hasta el 50 % en % de peso, en particular del 0,1 al 7 % en peso, se caracterizan a menudo por un efecto de destello especialmente pronunciado.

En el sector de los barnices, en particular en el sector de los barnices para automóviles, el pigmento plateado se emplea en una cantidad del 0,1-10 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso, incluso para las estructuras con tres capas.

En el barniz, el pigmento según la invención tiene la ventaja de que se consigue el brillo deseado mediante un lacado de una sola capa (sistema de una capa o capa de base en estructura de 2 capas). En comparación con los barnices que contienen un pigmento multicapa con base de mica en vez del pigmento plateado según la invención, los barnices con el pigmento según la invención muestran un efecto de profundidad más marcado y un efecto de brillo más pronunciado.

El pigmento plateado según la invención también se puede emplear de forma ventajosa para cosméticos de cuidado y belleza. La concentración de utilización va desde un 0,01 % en peso para los champús hasta un 100 % en peso para los polvos sueltos. En una mezcla de pigmentos plateados con cargas esféricas, como SiO₂, la concentración de la formulación puede ser del 0,01-70 % en peso. Los productos cosméticos, como lacas de uñas, lápices de labios, polvos compactos, champús, polvos sueltos y geles, se caracterizan por un efecto de brillo de especial interés. Con ayuda del pigmento según la invención se puede incrementar notablemente el efecto de brillo del esmalte de uñas respecto al de las lacas de uñas tradicionales. Asimismo, se puede emplear el pigmento según la invención en aditivos de baño, pastas de dientes y para el acabado de alimentos, como la coloración de masas y/o el recubrimiento de caramelos, gominolas como ositos de goma, bombones, regaliz, confitería, bastones de caramelo, bebidas gaseosas, limonadas, etc., o como recubrimiento en grageas y comprimidos en la industria farmacéutica.

Además, el pigmento según la invención se puede mezclar con rellenos comerciales. Entre las cargas nos encontramos, por ejemplo, mica natural y sintética, polvo de nailon, resinas de melamina puras o rellenas, talco, vidrio, caolín, óxidos o hidróxidos de aluminio, magnesio, calcio, cinc, BiOCl, sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y carbono, así como combinaciones físicas o químicas de estas sustancias. No hay ninguna restricción en cuanto a la forma de las partículas de la carga. De acuerdo con los requerimientos, pueden tener forma de escama, esférica o de aguja.

Naturalmente, los pigmentos según la invención también se pueden combinar en las formulaciones con todo tipo de materias primas o coadyuvantes cosméticos. Entre ellos se encuentran grasas, aceites, ceras, formador de películas, conservantes y generalmente coadyuvantes que determinan ciertas propiedades en la técnica de aplicación, como espesantes y aditivos reológicos, como bentonita, hectorita, dióxido de silicio, silicato de Ca, gelatinas, hidratos de carbono macromoleculares y/o aditivos tensioactivos, etc.

Las formulaciones que contienen pigmentos según la invención pueden ser de tipo lipófilo, hidrófilo o hidrófobo. En las formulaciones heterogéneas con fases acuosas y no acuosas discretas, los pigmentos según la invención pueden estar contenidos en solamente una de las fases o estar repartidos en ambas fases.

Los valores de pH de las formulaciones pueden estar comprendidos entre 1 y 14, preferentemente entre 2 y 11, y con especial preferencia entre 5 y 8.

No se fijan límites a las concentraciones de los pigmentos según la invención en la formulación. Según el caso de aplicación, pueden estar comprendidos entre el 0,001 (productos de aclarado como geles de ducha) y el 100 % (por ejemplo, artículos con efecto de brillo para aplicaciones especiales).

Además, los pigmentos según la invención también se pueden combinar con principios activos cosméticos. Los principios activos adecuados son por ejemplo repelentes de insectos, filtros de protección UV A/BC (por ejemplo, OMC, B3, MBC), principios activos antienviejecimiento, vitaminas y sus derivados (por ejemplo, vitamina A, C, E, etc.), autobronceadores (por ejemplo, DHA y Erytolyse, entre otros), así como otros principios activos cosméticos como bisabolol, LPO, ectoína, emblica, alantoína, bioflavonoides y sus derivados.

En la pigmentación de sistemas aglutinantes, por ejemplo para colores o tintas de impresión para impresión en huecograbado, impresión offset o serigrafía, o como primera fracción para tintas de impresión, la aplicación de pigmentos de interferencia según la invención en forma de pastas, granulados, pellets, etc. de alta pigmentación ha resultado ser especialmente adecuada. Por regla general, se integra una cantidad del 2-35 % en peso, preferentemente el 5-25 % en peso y especialmente el 8-20 % en peso en la tinta de impresión. Las tintas de impresión offset pueden contener hasta un 40 % en peso o más de pigmentos. Las primeras fracciones para tintas de impresión, por ejemplo en forma de granulados, como pellets, briquetas, etc. contienen hasta un 98 % en peso del pigmento según la invención, además de aglutinantes y aditivos. Las tintas de impresión que contienen el pigmento según la invención presentan tonos cromáticos plateados más limpios que con los pigmentos de efectos convencionales. Los espesores de las partículas de los pigmentos según la invención son relativamente pequeños y, por tanto, determinan una capacidad de impresión especialmente buena.

Además, los pigmentos de interferencia según la invención son apropiados para la fabricación de preparados de pigmentos fluidos y preparados secos, especialmente para tintas de impresión que contengan uno o más pigmentos plateados según la invención, aglutinantes y opcionalmente uno o varios aditivos.

Por tanto, también son objeto de la invención formulaciones que contienen el pigmento plateado según la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplos

Ejemplo 1: Pigmento plateado con variaciones de color que van desde verde a verde-dorado, pasando por violeta rojizo

100 g de escamas de SiO_2 (tamaño de las partículas 5-50 μm , grosor medio 450 nm, desviación estándar del grosor: 5 %) se suspenden en 2 l de agua desionizada y se calientan a 80 °C bajo agitación vigorosa. A pH 1,6 se añade a esta mezcla una solución de 12 g de $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ y 40 ml de ácido clorhídrico (37 %) en 360 ml de agua desionizada a una velocidad de 4 ml/min. A continuación, a un valor de pH de 1,6 se añade una cantidad de 370 ml de solución de TiCl_4 (400 g de TiCl_4/l) a una velocidad de 2 ml/min. El valor de pH se mantiene constante durante la adición de la solución de $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ y las soluciones de TiCl_4 con una solución de NaOH (32 %). A continuación se ajusta el valor de pH a 5,0 con hidróxido sódico (32 %) y se agita durante 15 minutos más.

Para el tratamiento, se filtra el pigmento, se lava con 20 l de agua desionizada, se seca a 110 °C y se somete a una temperatura de recocido de 850 °C durante 30 min. El producto es un pigmento plateado de interferencia con un ligero tono verde que cambia a verde dorado pasando por violeta rojizo al observarlo oblicuamente.

Ejemplo 2: Pigmento plateado con variaciones de color que van desde plata neutro hasta amarillo dorado pasando por violeta rojizo

100 g de escamas de SiO₂ (tamaño de las partículas 5-50 µm, grosor medio 450 nm, desviación estándar del grosor: 5 %) se suspenden en 2 l de agua desionizada y se calientan a 80 °C bajo agitación vigorosa. A pH 1,6 se añade a esta mezcla una solución de 12 g de SnCl₄ x 5 H₂O y 40 ml de ácido clorhídrico (37 %) en 360 ml de agua desionizada a una velocidad de 4 ml/min. A continuación, a un valor de pH de 1,6, se añade una cantidad de 350 ml de solución de TiCl₄ (400 g de TiCl₄/l) a una velocidad de 2 ml/min. El valor de pH se mantiene constante durante la adición de la solución de SnCl₄ x 5 H₂O y las soluciones de TiCl₄ con una solución de NaOH (32 %). A continuación se ajusta el valor de pH a 5,0 con hidróxido sódico (32 %) y se agita durante 15 minutos más.

Para el tratamiento, se filtra el pigmento, se lava con 20 l de agua desionizada, se seca a 110 °C y se somete a una temperatura de recocido de 850 °C durante 30 min. El producto es un pigmento plateado de interferencia cuyo color cambia a amarillo dorado pasando por violeta rojizo al observarlo oblicuamente.

Ejemplo 3: Pigmento plateado con variación de color desde plata ligeramente azulado hasta verde dorado, pasando por rojo

100 g de escamas de SiO₂ (tamaño de las partículas 5-50 µm, grosor medio 450 nm, desviación estándar del grosor: 5 %) se suspenden en 2 l de agua desionizada y se calientan a 80 °C bajo agitación vigorosa. A pH 1,6 se añade a esta mezcla una solución de 12 g de SnCl₄ x 5 H₂O y 40 ml de ácido clorhídrico (37 %) en 360 ml de agua desionizada a una velocidad de 4 ml/min. A continuación, a un valor de pH de 1,6, se añade una cantidad de 340 ml de solución de TiCl₄ (400 g de TiCl₄/l) a una velocidad de 2 ml/min. El valor de pH se mantiene constante durante la adición de la solución de SnCl₄ x 5 H₂O y las soluciones de TiCl₄ con una solución de NaOH (32 %). A continuación se ajusta el valor de pH a 5,0 con hidróxido sódico (32 %) y se agita durante 15 minutos más.

Para el tratamiento, se filtra el pigmento, se lava con 20 l de agua desionizada, se seca a 110 °C y se somete a una temperatura de recocido de 850 °C durante 30 min. El producto es un pigmento plateado de interferencia cuyo color cambia a verde dorado pasando por rojo al observarlo oblicuamente.

Ejemplos de uso

Ejemplo A: base cosmética brillante

25 Fase A

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Extender W	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide)	9,00
MICRONA® Matte Yellow	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77492 (Iron Oxides)	4,00
MICRONA® Matte Red	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77491 (Iron Oxides)	0,40
MICRONA® Matte Black	Merck KGaA/Rona®	MICA, CI 77499 (Iron Oxides)	0,30
Pigmento del ejemplo 1	Merck KGaA		4,50
RONASPHERE®	Merck KGaA/Rona®	SILICA	5,00

Fase B

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Blanose 7 HF	Aqualon GmbH	Cellulose Gum	0,20
Veegum	Vanderbilt	Magnesium Aluminium Silicate	1,00
Texapon K 1296	Cognis GmbH	Sodium Lauryl Sulfate	0,60

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Trietanolamina extra pura	Merck KGaA/Rona [®]	Triethanolamine	0,50
Titriplex III	Merck KGaA/Rona [®]	Disodium EDTA	0,25
Metil-4-hidroxibenzoato	Merck KGaA/Rona [®]	Methylparaben	0,15
1,2-Propanodiol	Merck KGaA/Rona [®]	Propylene Glycol	10,90
Agua desmineralizada		Aqua (Water)	42,95

Fase C

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Isopropilmiristato	Cognis GmbH	Isopropyl Myristate	8,00
Parafina líquida	Merck KGaA/Rona [®]	Paraffinum Liquidum (Mineral Oil)	3,60
Crodamol SS	Croda GmbH	Cetyl Esters	2,60
Monomuls 60-35 C	Cognis GmbH	Hydrogenated Palm Glycerides	1,70
Ácido esteárico	Merck KGaA/Rona [®]	Stearic Acid	1,50
EUSOLEX [®] 6300	Merck KGaA/Rona [®]	4-Methylbenzylidene Camphor	1,30
EUSOLEX [®] 4360	Merck KGaA/Rona [®]	Benzophenone-3	0,50
Rona Care [™] tocoferolacetato	Merck KGaA/Rona [®]	Tocopheryl Acetate	0,50
Estearato de magnesio	Merck KGaA/Rona [®]	Magnesium Stearate	0,10
Propil-4-hidroxibenzoato	Merck KGaA/Rona [®]	Propylparaben	0,05

5 Fase D

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Aceite de perfume 200 529	Fragrance Resources	Parfum	0,20
Euxyl K 400	Schülke & Mayr GmbH	Phenoxyethanol, Methyltribromo, Glutaronitrile	0,20

Fabricación:

Fundir todos los componentes de la fase C a aprox. 75 °C y agitar hasta que todo esté fundido. Poner el agua de la fase B fría, homogenizar Blanose con Turrax, entremezclar Veegum y homogeneizar de nuevo. Calentar a 75 °C y disolver el resto de componentes bajo agitación. Añadir los componentes de la fase A bajo agitación. Añadir la fase C bajo agitación a 75 °C y homogeneizar durante 2 min. Dejar enfriar la masa a 40 °C bajo agitación, añadir fase D.

Dejar enfriar a temperatura ambiente bajo agitación y ajustar el pH a 6,0-6,5 (por ejemplo con solución de ácido cítrico).

Ejemplo B: gel de ducha

Fase A

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Pigmento del ejemplo 2	Merck KGaA		0,10
Keltrol T	Kelco	Xanthan Gum	0,75
Agua desmineralizada		Aqua (Water)	64,95

5

Fase B

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Plantacare 2000 UP	Cognis GmbH	Decyl Glucoside	20,00
Texapon ASV 50	Cognis GmbH	Sodium Laureth Sulfate, Sodium Laureth-8 Sulfate, Magnesium Laureth Sulfate, Magnesium Laureth-8 Sulfate, Sodium Oleth Sulfate, Magnesium Oleth Sulfate	3,60
Bronidox L	Cognis GmbH	Propylene Glycol, 5-Bromo-5-Nitro-1,3-Dioxane	0,20
Aceite de perfume Everest 79658 SB (suprimido)	Haarmann & Reimer GmbH	Parfum	0,05
1 % FD&C Blue No. 1 en agua	BASF AG	Aqua (Water), CI 42090 (FD&C Blue No. 1)	0,20

Fase C

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Ácido cítrico monohidrato	Merck KGaA/Rona®	Citric Acid	0,15
Agua desmineralizada		Aqua (Water)	10,00

10 Fabricación:

Para la fase A, añadir el pigmento al agua. Añadir Keltril T mezclando lentamente bajo agitación y agitar hasta que esté disuelto. Añadir las fases B y C una detrás de otra bajo agitación lenta hasta que todo esté distribuido de forma homogénea. Ajustar el valor de pH de 6,0 a 6,4.

Ejemplo C: lápiz de ojos en gel

15 Fase A

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Pigmento del ejemplo 3	Merck KGaA		5,00
Xirona [®] Magic Mauve	Merck KGaA/Rona [®]	Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin oxide	10,00
Mica Black	Merck KGaA/Rona [®]	CI 77499 (Iron Oxides), MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide)	5,00
RONASPHERE [®]	Merck KGaA/Rona [®]	Silica	2,00
Carbopol ETD 2001	BF Goodrich	Carbomer	0,40
Ácido cítrico monohidrato	Merck KGaA/Rona [®]	Citric Acid	0,00
Agua desmineralizada		Aqua (Water)	60,00

Fase B

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Glicerina, anhidra	Merck KGaA/Rona [®]	Glycerin	4,00
Trietanolamina extra pura	Merck KGaA/Rona [®]	Triethanolamine	0,90
Luviskol VA 64 Powder	BASF AG	PVP/VA Copolymer	2,00
Germaben II	ISP Global Technologies	Propylene Glycol, Diazolidinyl Urea, Methylparaben, Propylparaben	1,00
Agua desmineralizada		Aqua (Water)	9,70

Fabricación:

- 5 Dispersar los pigmentos de efecto y Ronasphere[®] en el agua de la fase A. Acidificar con unas gotas de ácido cítrico para disminuir la viscosidad, añadir Carbopol mezclando bajo agitación. Una vez se haya disuelto completamente, añadir la fase B, previamente disuelta, bajo agitación lenta y ajustar el valor de pH de 7,0 a 7,5.

Ejemplo D: sombra de ojosFase A

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Xirona [®] Caribbean Blue	Merck KGaA/Rona [®]	Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Mica, Tin Oxide	45,00
Mica Black	Merck KGaA/Rona [®]	CI 77499 (Iron Oxides), MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide)	5,00
Pigmento del ejemplo 1	Merck KGaA		5,00
BIRON [®] B 50	Merck KGaA/Rona [®]	CI 77163 (Bismuth Oxychloride)	3,00

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Colorona [®] Dark Blue	Merck KGaA/Rona [®]	MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide), CI 77510 (Ferric Ferrocyanide)	10,00
Estearato de magnesio	Merck KGaA/Rona [®]	Magnesium Stearate	2,50
Arcilla blanca (suprimido)	Merck KGaA/Rona [®]	Kaolin	5,00
Hubersorb 600	J.M. Huber Corp.	Calcium Stearate	0,50
Talco	Merck KGaA/Rona [®]	Talc	11,00

Fase B

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Amerchol L 101	Amerchol	Lanolin Alcohol, Paraffinum Liquidum (Mineral Oil)	10,70
Super Hartolan	Croda GmbH	Lanolin Alcohol	1,00
Ewalin 1751	H. Erhard Wagner GmbH	Petrolatum	1,00
Propil-4-hidroxibenzoato	Merck KGaA/Rona [®]	Propylparaben	0,10
Aceite de perfume Elegance # 79228 D MF	Haarmann & Reimer GmbH	Parfum	0,20

Fabricación:

- 5 Juntar y mezclar los componentes de la fase A. A continuación se combina la mezcla de los polvos gota a gota bajo agitación con la fase B fundida. Se presanan los polvos con una presión de 40 a 50 bar.

Ejemplo E: sombra de ojos en gel

Fase A

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Xirona [®] Indian Summer	Merck KGaA/Rona [®]	Silica, CI 77491 (Iron Oxides)	15,00
Pigmento del ejemplo 3	Merck KGaA		5,00
RONASPHERE [®]	Merck KGaA/Rona [®]	SILICA	3,00
Carbopol ETD 2001	BF Goodrich GmbH	CARBOMER	0,30
Ácido cítrico monohidrato	Merck KGaA/Rona [®]	Citric Acid	0,00
Agua desmineralizada		Aqua (Water)	60,00

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Glicerina, anhidra	Merck KGaA/Rona [®]	Glycerin	2,00
Germaben II	ISP Global Technologies	Propylene Glycol, Diazolidinyl Urea, Methylparaben, Propylparaben	0,20
Trietanolamina extra pura	Merck KGaA/Rona [®]	Triethanolamine	0,70
Agua desmineralizada		Aqua (Water)	13,80

Fabricación:

Dispersar los pigmentos de efecto y Ronasphere[®] en el agua de la fase A. Acidificar con unas gotas de ácido cítrico para disminuir la viscosidad, añadir Carbopol mezclando bajo agitación. Tras la disolución completa, añadir lentamente la fase B previamente disuelta.

5

Ejemplo F: sombra de ojosFase A

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Xirona [®] Caribbean Blue	Merck KGaA/Rona [®]	Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), MICA, TIN Oxide	20,00
Colorona [®] Dark Blue	Merck KGaA/Rona [®]	MICA, CI 77891 (Titanium Dioxide), CI 77510 (Ferric Ferrocyanide)	5,00
Pigmento del ejemplo 2	Merck KGaA		5,00
Talco	Merck KGaA/Rona [®]	Talc	49,50
Almidón de patata	Südstärke GmbH	Solanum Tuberosum (Potato Starch)	7,50
Estearato de magnesio	Merck KGaA/Rona [®]	Magnesium Stearate	2,50

Fase B

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Isopropilestearato	Cognis GmbH	Isopropyl Stearate	9,14
Cetilpalmitato	Merck KGaA/Rona [®]	Cetyl Palmitate	0,53
Ewalin 1751	H. Erhard Wagner GmbH	Petrolatum	0,53
Aceite de perfume Elegance # 79228 D MF	Haarmann & Reimer GmbH	Parfum	0,20
Propil-4-hidroxibenzoato	Merck KGaA/Rona [®]	Propylparaben	0,10

10

Fabricación:

Juntar y mezclar los componentes de la fase A. A continuación se combina la mezcla de los polvos gota a gota bajo agitación con la fase B fundida. Se presan los polvos con una presión de 40 a 50 bar.

Ejemplo G: esmalte de uñas

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Pigmento del ejemplo 1	Merck KGaA		2,00
Base de laca de uñas tixotrópica 1348	International Lacquers S.A.	Toluene, Ethyl Acetate, Butyl Acetate, Nitrocellulose, Tosylamide/Formaldehyde Resin, Dibutyl Phthalate, Isopropyl Alcohol, Stearalkonium Hectorite, Camphor, Acrylates Copolymer, Benzophenone-1	98,00

5 **Fabricación:**

Se pesa el pigmento con la base de la laca, se mezcla bien con una espátula de mano y a continuación se agita a 1000 rpm durante 10 min.

Ejemplo H: brillo de labios

Fase A

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Pigmento del ejemplo 1	Merck KGaA		2,50
Timiron® Splendid Violet	Merck KGaA/Rona®	MICA, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide)	5,00
Xirona® Indian Summer	Merck KGaA/Rona®	Silica, CI 77491 (Iron Oxides)	2,50
Rubis Covapate W 4765	Les Colorants Wackherr	Ricinus Communis (Castor Oil), CI 15850 (D&C Red No. 7 Calcium Lake)	5,00

10

Fase B

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Foralyn 5020-F	Hercules BV	Methyl hydrogenated rosinat	20,00
Adeps Lanae	Henry Lamotte GmbH	Lanolin	18,00
Aceite de ricino	Henry Lamotte GmbH	Ricinus Communis (Castor Oil)	13,75
Foral 85-E	Hercules BV	Glyceryl hydrogenated rosinat	12,00
Aceite de jojoba	Gustav Heess GmbH	Buxus Chinensis (Jojoba oil)	5,00
Eusolex® 2292	Merck KGaA/Rona®	Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	3,00

ES 2 545 901 T3

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Antaron V-216	ISP Global Technologies	PVP/Hexadecene Copolymer	4,00
Cera de candelilla 2039 L	Kahl & Co.	Candelilla Cera (Candelilla Wax)	3,50
Amerchol L 101	Amerchol	Lanolin Alcohol, Paraffinum Liquidum (Mineral Oil)	3,00
Rohagit S	Röhm GmbH	Acrylates Copolymer	1,50
Cera de abeja blanca	Merck KGaA/Rona [®]	Cera Alba (Beeswax)	1,00
Propil-4-hidroxibenzoato	Merck KGaA/Rona [®]	Propylparaben	0,10
Oxyne [®] K líquido	Merck KGaA/Rona [®]	PEG-8, Tocopherol, Ascorbyl Palmitate, Ascorbic Acid, Citric Acid	0,05

Fase C

Materia prima	Proveedor	INCI	[%]
Fragancia Tendresse # 75418C	Haarmann & Reimer GmbH	Parfum	0,10

Fabricación:

- 5 Calentar todos los componentes de la fase B (excepto el Foral 85-E) a 80 °C y añadir lentamente el Foral 85-E bajo agitación. Añadir las fases A y C a la fase B fundida. Verter la mezcla fundida homogénea en el molde a 50 °C.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Pigmentos plateados basados en sustratos transparentes con forma de escama y bajo índice de refracción, **caracterizados porque** la escama transparente es una escama de SiO_2 , de Al_2O_3 , una escama de polímero, un cristal individual o una escama de vidrio, el grosor medio de la escama se mantiene con una desviación media de $\leq 20\%$ y los sustratos presentan un recubrimiento de TiO_2 con alto índice de refracción, con un grosor de la capa de 5-300 nm y una capa protectora externa opcional.
- 2.** Pigmentos plateados según la reivindicación 1, **caracterizados porque** la escama transparente es una escama de SiO_2 .
- 10 **3.** Pigmentos plateados según la reivindicación 1 o 2, **caracterizados porque** el TiO_2 está presente en la variedad alotrópica rutilo.
- 4.** Pigmentos plateados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por** un espesor medio del sustrato entre 0,02 y 10 μm .
- 5.** Pigmentos plateados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por** un espesor medio del sustrato entre 0,03 y 5 μm .
- 15 **6.** Pigmentos plateados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizados por** un factor de forma (relación de aspecto: relación entre el diámetro y el grosor) del sustrato de 1-1000.
- 7.** Pigmentos plateados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizados por** un factor de forma (relación de aspecto: relación entre el diámetro y el grosor) del sustrato de 3-500.
- 20 **8.** Procedimientos para la fabricación de pigmentos plateados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados porque** el recubrimiento del sustrato se consigue mediante química húmeda por medio de la descomposición hidrolítica de sales metálicas en un medio acuoso o mediante la descomposición térmica tras el procedimiento CVD o PVD.
- 25 **9.** Utilización de los pigmentos plateados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 en pinturas, barnices, tintas de impresión, tintas de impresión de seguridad, plásticos, masas para botones, materiales cerámicos, vidrios, para el recubrimiento de semillas, como material dopante para el marcado láser de plásticos y papeles, como aditivo para la coloración en la industria alimentaria y farmacéutica, en formulaciones cosméticas y para la fabricación de preparados de pigmentos y preparados secos.
- 10.** Preparados de pigmento que contienen uno o más aglutinantes, opcionalmente uno o más aditivos y uno o varios pigmentos plateados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30 **11.** Preparados secos como pellets, granulados, pastillas, briquetas que contienen pigmentos plateados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.