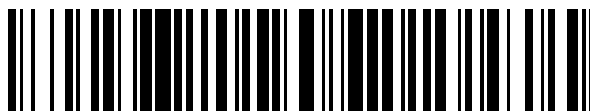


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 879**

51 Int. Cl.:

C01G 23/053 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2008** **E 08709053 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015** **EP 2125623**

54 Título: **Método de formación de un pigmento de tipo plaquitas recubierto con dióxido de titanio (rutilo)**

30 Prioridad:

27.02.2007 EP 07103135

13.03.2007 EP 07104054

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

29.01.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BUJARD, PATRICE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 557 879 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

Método de formación de un pigmento de tipo plaquitas recubierto con dióxido de titanio (rutilo)

La invención se refiere a un método de formación de un pigmento de tipo plaquitas recubierto con dióxido de titanio (rutilo) en ausencia de metal exógeno y Ti(III), a los pigmentos obtenidos mediante el método y al uso de los mismos.

El documento DE1165182 describe un procedimiento para recubrir pigmentos de mica recubiertos con óxido de metal con una película de carbono delgada, en el que la película de carbono delgada se obtiene mediante pirólisis de hidrocarburos en ausencia de oxígeno.

El documento DE19502231 da a conocer pigmentos de efecto con un color de cuerpo oscuro que se basan en un sustrato laminar, que tienen (a) 1 o más recubrimientos, en cuyo caso el recubrimiento más externo contiene TiO_2 y negro de C, o (b) 2 o más recubrimientos, en cuyo caso el más externo contiene TiO_2 y el siguiente contiene negro de C. El pigmento se obtiene mezclando el sustrato recubierto con óxido de metal y negro de C sin medio líquido, usando un agitador de alta velocidad, suspendiendo el sustrato recubierto en medio acuoso y depositando una capa más externa de óxido de Ti y sometiendo el sustrato recubierto a una reacción de reducción a 500-1000°C en condiciones de gas inerte.

El documento US4076551 da a conocer un procedimiento para la preparación de pigmentos que contienen negro de carbono que consiste esencialmente en precipitación de una capa de hidróxido de metal u oxocloruro de bismuto que contiene negro de carbono sobre partículas de sustrato en una suspensión acuosa que contiene partículas de negro de carbono con un tamaño de partícula de menos de 1 μm , y lavar, secar y opcionalmente calcinar los productos.

El documento GB2268504 describe un pigmento que tiene resistencia a la abrasión mejorada, que comprende un sustrato de tipo plaquita recubierto con negro de carbono, caracterizado porque la película que contiene negro de carbono se fija por medio de un tensioactivo aniónico o catiónico y un tensioactivo no iónico y un compuesto de silano organofuncional.

El documento EP675175 da a conocer pigmentos carbonosos que pueden obtenerse mediante pirólisis de sustratos recubiertos con uno o más óxidos de metales y partículas orgánicas coloidales, y opcionalmente con un organosilano, a temperaturas por encima de 700°C en ausencia de oxígeno. Los pigmentos se producen mediante un procedimiento que comprende añadir una disolución de sal metálica hidrolizable y una disolución acuosa de coloide orgánico de manera simultánea pero por separado a una suspensión acuosa de sustrato mientras se añade una base o un ácido para ajustar el pH a un valor al que se hidroliza la sal metálica; opcionalmente añadir un organosilano y/o una disolución acuosa de coloide orgánico; separar, lavar y secar el sustrato recubierto; y calcinar el sustrato a una temperatura por encima de 700°C en ausencia de oxígeno. Ejemplos de las partículas orgánicas coloidales son almidón, celulosa, gelatina o derivados de los mismos.

El documento US5753024 se refiere a pigmentos grises (I) que contienen Sn, que se obtienen mediante pirólisis de sustratos recubiertos con SnO_2 y otro(s) óxido(s) de metal(es) y partículas orgánicas coloidales (II) a 900-1100°C con la exclusión de oxígeno. Ejemplos de las partículas orgánicas coloidales son almidón, celulosa, gelatina, dextrina o un derivado de almidón, celulosa, gelatina o dextrina.

El documento EP750021 da a conocer pigmentos de oro basados en sustratos recubiertos con óxido de metal, que comprenden recubrimientos de múltiples capas de (A) dióxido de titanio dopado con carbono obtenido mediante degradación térmica de partículas coloidales orgánicas, seguido por (B) una capa de óxido de hierro (III). Ejemplos de las partículas orgánicas coloidales son partículas de almidón, celulosa, gelatina o dextrina.

El documento WO2004104109 se refiere a un sustrato de pigmento en placas que tiene un recubrimiento que contiene carbono sobre el mismo en el que el recubrimiento comprende una especie iónica que contiene carbono pirolizada.

El documento US5433779 da a conocer un pigmento nacarado que comprende partículas de mica que tienen una capa adherente de dióxido de titanio de rutilo que se preparan realizando la deposición de dióxido de titanio hidratado sobre las partículas de mica en presencia de hierro y calcio, iones de magnesio y/o cinc sin el uso de estaño.

Los pigmentos nacarados se usan extensamente en una variedad de aplicaciones incluyendo incorporación de plástico, recubrimientos para automóviles y en cosmética. Los pigmentos nacarados, que son dióxido de titanio recubierto sobre un sustrato de mica, tienen un alto índice de refracción. Los pigmentos se dispersan normalmente en medios tales como películas de pintura, o películas de esmalte para uñas que, cuando se curan completamente, tienen un índice de refracción de aproximadamente 1,5. Por tanto, el índice de refracción del pigmento nacarado

debe ser considerablemente superior a 1,5 si debe producirse reflectividad de la luz. Este alto índice de refracción se proporciona mediante la capa de dióxido de titanio cuyo índice puede variar entre aproximadamente 2,4 y 2,7. La forma de rutilo del dióxido de titanio tiene un índice superior al de la forma de anatasa y, como resultado, la modificación de rutilo tendrá una mayor reflectividad que la forma de anatasa. Por tanto, la modificación de rutilo de dióxido de titanio en un pigmento nacarado es más deseable que la modificación de anatasa.

Hay muchos otros motivos para preferir la modificación de rutilo. La modificación de rutilo es más estable frente a efectos de la intemperie en el exterior que la modificación de anatasa. La modificación de rutilo de un sustrato recubierto con dióxido de titanio da como resultado un producto que tiene mejor lustre y reflectividad, mejor color y homogeneidad de color y también contiene menos partículas pequeñas. En la etapa de procesamiento durante la formación del dióxido de titanio sobre el sustrato, pueden formarse partículas que no se unen al sustrato. Estas partículas pequeñas, que se parecen a TiO_2 pigmentario, provocan dispersión de la luz. Si están presentes demasiadas partículas pequeñas, el aspecto nacarado puede perderse o reducirse. El procedimiento para recubrir sustrato en la forma cristalina de rutilo da como resultado muy pocas partículas pequeñas en comparación con la forma de anatasa.

Se conoce la formación de TiO_2 pigmentario en la forma de rutilo. En la mayoría de los casos notificados, la principal preocupación es la formación de la estructura de rutilo ya que no se realizan recubrimientos sobre un sustrato tal como mica. Otras consideraciones que son de principal importancia en la formación de pigmentos nacarados de alta calidad, que incluyen el mantenimiento de superficies extremadamente suaves, uniformidad de grosor y homogeneidad de color, no son pertinentes.

Al contrario que la formación de TiO_2 pigmentario, la mica se dirige hacia la anatasa, tal como se conoce bien. Por tanto, si se recubre mica con una capa de dióxido de titanio hidratado y después se somete a los métodos de procesamiento normales que incluyen lavado, secado y calcinado habitualmente desde 750°C hasta 900°C, el dióxido de titanio que se forma está en la forma de anatasa. La presencia de la mica provoca que el TiO_2 se oriente en la forma cristalina de anatasa. Tales pigmentos se han descrito, por ejemplo, en los documentos US3.437.515, US3.418.146 y US3.087.828.

Si se desea una forma cristalina de rutilo, se ha requerido el uso de aditivos. Lo más frecuentemente, precipita en primer lugar una capa de óxido de estaño hidratado sobre la superficie de la mica seguida por una capa de dióxido de titanio hidratado. Cuando se procesa y se calcina esta combinación de capas, el dióxido de titanio se orienta en la forma de rutilo. Esto se describe en detalle en el documento US4.038.099 y también en el documento US4.086.100. También se describen otros métodos de formación de TiO_2 de rutilo sobre sustratos de mica usando óxido de estaño.

Aunque muchos aditivos pueden ayudar en la formación de TiO_2 de rutilo en sí mismo, la formación de TiO_2 de rutilo sobre mica requiere un aditivo muy especial. El recubrimiento de TiO_2 sobre la mica debe ser suave y uniforme. Si se forma una superficie irregular, tiene lugar dispersión de la luz y el pigmento ya no funciona como pigmento nacarado. El recubrimiento de TiO_2 también debe adherirse fuertemente a la mica o de lo contrario el recubrimiento de TiO_2 se separará de la mica durante el procesamiento, dando como resultado rotura considerable y pérdida de lustre. También es necesario que se mantengan el lustre, color y homogeneidad de color. Debe suprimirse la formación de partículas pequeñas. De lo contrario, las partículas pequeñas dispersarán la luz y reducirán el lustre nacarado tal como se mencionó anteriormente. Por tanto, un aditivo que se usa debe realizar muchas funciones además de ser un director cristalino de rutilo. Ha sido difícil encontrar un aditivo (distinto del estaño) que puede orientar el TiO_2 hacia la modificación de rutilo al tiempo que todavía mantiene la calidad y todas las demás características deseables.

El documento US5.433.779 enseña que si se introduce una pequeña concentración de Fe y uno o más iones de Zn, Ca y Mg en el recubrimiento antes del comienzo de la precipitación de dióxido de titanio hidratado sobre mica, la precipitación avanza como si se hubiera añadido una capa de óxido de estaño hidratado. Se logra una formación de rutilo completa.

El documento US6.056.815 enseña un procedimiento de formación de mica recubierta con dióxido de titanio de rutilo recubriendo, en primer lugar, el sustrato de plaquitas de mica con una capa de iniciación de titanio precipitando una disolución de sal de Ti(III) en presencia de una suspensión de plaquitas con agitación constante. La precipitación se logra preferiblemente ajustando el pH a aproximadamente 2-3, de manera preferible a aproximadamente 2,4-2,8. Un pH significativamente inferior a 2 da como resultado un recubrimiento con una estructura de anatasa o, en el mejor de los casos, una mezcla de anatasa y rutilo, mientras que un pH significativamente superior a 3 es probable que provoque aglomeración. Posteriormente, se precipita dióxido de titanio hidratado sobre la capa de Ti(III) a partir de un baño de tetracloruro de titanio. Este procedimiento requiere el uso de un compuesto de Ti(III) que es muy caro, sensible y difícil de manipular. Por ejemplo, la hidrólisis de TiCl_3 tiene que controlarse de manera estricta bajo una atmósfera inerte para evitar la oxidación y el control del pH durante la hidrólisis de TiCl_3 es crítico, y adicionalmente debido a estas consideraciones, el comienzo de la adición de TiCl_4 también debe realizarse bajo una atmósfera inerte.

El documento US6936348 da a conocer un método de deposición de dióxido de titanio de tipo rutilo que comprende opcionalmente unir al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en platino, un compuesto de platino, paladio y un compuesto de paladio a un sustrato y después, depositar cristales de tipo rutilo sobre el sustrato mediante una reacción de neutralización a partir de una disolución que contiene titanio que tiene una temperatura de 55 a 85°C y un pH de no más de 1,3.

Por tanto, aunque hay aditivos distintos de estaño para formar la modificación de rutilo de dióxido de titanio sobre un sustrato tal como mica al tiempo que todavía se mantienen todas las demás características deseables, el uso de óxido de estaño es el método más prevalente usado para realizar micas recubiertas con dióxido de titanio de rutilo comerciales.

Sin embargo, hay dos desventajas principales en el uso de estaño para realizar sustratos tales como mica recubiertos con TiO_2 de rutilo. La primera es que no se permite óxido de estaño en composiciones poliméricas que van a usarse en contacto con alimentos. Por tanto, no puede usarse ningún pigmento nacarado o de interferencia de alta calidad que contenga óxido de estaño para dar color a la película polimérica. La segunda es que en algunos países puede no permitirse la presencia de óxido de estaño en productos cosméticos. Por tanto los fabricantes de cosméticos se enfrentan a una elección de o bien formular productos cosméticos destinados para tales países con productos únicamente con anatasa y tener una segunda línea de los mismos productos para el resto del mundo formulados con productos de rutilo, o tener una única línea de productos de anatasa para todo el mundo. El resultado es que las formulaciones poliméricas en contacto con alimentos y líneas de cosméticos que van a usarse en todo el mundo, usan productos de anatasa aunque los productos recubiertos con TiO_2 de rutilo tengan mejor color, homogeneidad de color y lustre.

Según el documento JP59033364 se mezclan partículas de mica en copos, tetracloruro de titanio, y ácidos orgánicos polibásicos o ácidos orgánicos hidroxipolibásicos mediante calentamiento en un medio acuoso para depositar sobre la superficie de partículas de mica una sal de titanio hidratada de ácido orgánico en películas delgadas, o se queman las partículas obtenidas para deshidratar, descomponer térmicamente y oxidar dicha sal de titanio. Los ácidos orgánicos polibásicos o ácidos orgánicos hidroxipolibásicos que van a usarse, son aquellos que forman sales de titanio de ácidos orgánicos mediante reacción con titanatos en una disolución acuosa, e incluyen ácido oxálico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, y sus derivados. Las variaciones en las condiciones de quemado de mica en pigmentos de sal de titanio hidratada de ácido orgánico permiten la preparación selectiva de óxido de titanio o bien de anatasa o bien de rutilo. El método descrito en el documento JP59033364 tiene la desventaja de que el recubrimiento de TiO_2 sobre la mica no es lo suficientemente suave y uniforme.

Por tanto, un objeto de esta invención es mejorar la calidad del recubrimiento de TiO_2 . Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un pigmento nacarado de un sustrato recubierto con dióxido de titanio en el que el dióxido de titanio está en la forma cristalina de rutilo y en el que no se ha usado estaño, ni otro aditivo, para fomentar la formación de rutilo, que tiene al menos las mismas ventajas y características que el producto que contiene estaño que incluyen lustre, color, homogeneidad de color y poca formación de partículas pequeñas durante la fabricación. Estos y otros objetos de la invención resultarán evidentes para un experto habitual en esta técnica a partir de la siguiente descripción detallada.

Sorprendentemente, cuando el precursor de TiO_2 comprende un aminoácido se mejora la calidad del recubrimiento de TiO_2 . El aminoácido afecta al tamaño de las partículas de óxido de titanio, que se aglomeran sobre la superficie del sustrato conduciendo a una capa que presenta colores de interferencia. Los tamaños de aglomerado dependen de la elección del aminoácido y del pH. Una mejora adicional del recubrimiento puede lograrse mezclando aminoácidos y/o cambiando periódicamente el pH durante la deposición. Se prefiere cambiar periódicamente el pH y significa hacer variar el pH entre un valor mínimo (por ejemplo 1,1) y uno máximo (por ejemplo 2,3), de manera lineal o gradual. El periodo se encuentra entre 10 minutos y 2 horas, preferiblemente 1 hora.

Ejemplos de aminoácidos son alanina, fenilalanina, glicina, prolina, cisteína, histidina, glutamina, ácido aspártico, leucina, isoleucina, arginina, ácido glutámico, lisina, serina, treonina, triptófano, metionina, valina, tirosina y asparagina. Los aminoácidos más preferidos por el momento son glicina, alanina, valina y ácido aspártico.

Cuando el precursor de TiO_2 comprende además un ácido α -hidroxicarboxílico, tal como ácido glicólico, o ácido oxálico, una capa de dióxido de titanio hidratado precipitada sobre un sustrato orienta hacia la forma de rutilo. La cristalización de la forma de rutilo del dióxido de titanio se mejora adicionalmente tras la calcinación por encima de 500°C a 1000°C, especialmente de 600 a 800°C bajo atmósfera protectora, tal como argón, o en aire.

Cuando la calcinación se realiza a vacío y/o bajo una atmósfera protectora, tal como argón, se forma carbono a partir del ácido α -hidroxicarboxílico y/o aminoácido contenido en la capa de TiO_2 , lo cual da como resultado una capa de TiO_2 que contiene carbono.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un pigmento, que comprende

(A) sustrato de tipo plaquita, y

(C) una capa de dióxido de titanio (rutilo), que contiene carbono.

El carbono incorporado dentro de la capa de TiO_2 actúa como capa de absorción, en la que la capa de TiO_2 que contiene carbono tiene en general un grosor de 5 a 50 nm, preferiblemente de 5 a 20 nm.

5 El pigmento puede comprender más de una capa de TiO_2 que contiene carbono.

En una realización preferida de la presente invención los pigmentos tienen la siguiente estructura de capas: TRASUB/D/Y, TRASUB/Y/D, o TRASUB/Y/D/Y o TRASUB/D/Y/D, tal como TRASUB/ TiO_2 /Y. TRASUB/Y/ TiO_2 , TRASUB/Y/ TiO_2 /Y, o TRASUB/ TiO_2 /Y/ TiO_2 , en las que TRASUB es un sustrato transparente o semitransparente que tiene un bajo índice de refracción, especialmente mica natural o sintética, otro silicato en capas, vidrio, Al_2O_3 , SiO_2 , especialmente SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ($0,03 \leq x \leq 0,95$), $\text{SiO}_{1,40-2,0}/\text{SiO}_{0,70-0,99}/\text{SiO}_{1,40-2,0}$, o Si/SiO_z con $0,70 \leq z \leq 2,0$, especialmente $1,40 \leq z \leq 2,0$, Y es una capa de TiO_2 que contiene carbono y D es un óxido de metal de bajo índice de refracción, tal como SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , B_2O_3 o una mezcla de los mismos, preferiblemente SiO_2 , o un óxido de metal de alto índice de refracción, tal como TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , ZnO o una mezcla de estos óxidos, preferiblemente TiO_2 (rutilo). El grosor de la capa D depende del óxido de metal usado y, en general, es de 20 a 600 nm.

En otra realización preferida de la presente invención los pigmentos tienen la siguiente estructura de capas: M/X/Y, tal como Al (50-1000 nm)/X (100-600 nm)/Y (5-50 nm), en las que M es Ag, Al, Au, Cu, Cr, Fe, Ge, Mo, Ni, Si, Ti, o aleaciones de los mismos, tales como latón o acero, preferiblemente Al, Y es una capa de TiO_2 que contiene carbono y X es SiO_z , en el que $0,70 \leq z \leq 2,0$, preferiblemente $1,0 \leq z \leq 2,0$, lo más preferiblemente $1,4 \leq z \leq 2,0$. El grosor de la capa de metal (sustrato) está en el intervalo de entre 50 y 1000 nm, preferiblemente de 50 a 200 nm.

La capa de TiO_2 que contiene carbono se obtiene precipitando el TiO_2 en presencia de un ácido α -hidroxicarboxílico y/o aminoácido, en el que parte del material orgánico se atrapa dentro del recubrimiento de TiO_2 . Tras la calcinación a vacío y/o bajo una atmósfera protectora, tal como argón, a de 300 a 800°C, especialmente de 600 a 800°C se forma carbono a partir del ácido α -hidroxicarboxílico y/o aminoácido contenido en la capa de TiO_2 .

25 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método de formación de un pigmento de tipo plaquitas recubierto con dióxido de titanio (rutilo) en el que se deposita dióxido de titanio hidratado sobre partículas de tipo plaquitas (seguido por calcinación), que comprende

30 (a) realizar la deposición de titanio en presencia de un ácido α -hidroxicarboxílico, especialmente ácido glicólico, o ácido oxálico, y un aminoácido, especialmente glicina, alanina, valina, ácido aspártico y en ausencia de estaño; o en presencia de un aminoácido.

La expresión "en presencia de un ácido α -hidroxicarboxílico y un aminoácido" no comprende únicamente la presencia simultánea del ácido α -hidroxicarboxílico y el aminoácido, sino también la presencia posterior del ácido α -hidroxicarboxílico y el aminoácido. Es decir, TiO_2 , por ejemplo, puede precipitarse en primer lugar en presencia del ácido α -hidroxicarboxílico y después en presencia del aminoácido.

35 La figura 1 representa un espectro de difracción de rayos X de los copos de Al_2O_3 obtenidos según el ejemplo comparativo 1 de la presente solicitud que comprende un recubrimiento de TiO_2 de rutilo.

La figura 2 representa un espectro de difracción de rayos X de los copos de Al_2O_3 obtenidos según el ejemplo comparativo 2 de la presente solicitud que comprende un recubrimiento de TiO_2 de anatasa.

40 En una realización el método de la presente invención comprende, en secuencia, (a) poner en contacto las partículas de tipo plaquitas con un baño de recubrimiento que contiene una sal de titanio y un aminoácido a un pH de desde 1,2 hasta 2,5 y recubrir las partículas de tipo plaquitas con dióxido de titanio en forma hidratada a pH ácido mediante deposición a partir del baño de recubrimiento que contiene sal de titanio a un pH bajo.

45 Tras la deposición de la capa de TiO_2 (b) se retiran las partículas recubiertas con dióxido de titanio del baño de recubrimiento y se lavan para eliminar el ácido en exceso y las impurezas de las mismas; y (c) se calcinan a una temperatura por encima de 500 a 1000°C, especialmente de 600 a 800°C, para producir un recubrimiento de dióxido de titanio translúcido en la forma cristalina de rutilo sobre las mismas.

Se añade lentamente una disolución acuosa de sal de titanio a una suspensión del material que está recubriéndose, suspensión que se ha calentado hasta aproximadamente 50-100°C, especialmente 70-90°C, y se mantiene un valor de pH sustancialmente constante de aproximadamente desde 0,5 hasta 5, de manera especial aproximadamente

desde 1,2 hasta 2,5, mediante dosificación simultánea en una base tal como, por ejemplo, disolución acuosa de amoníaco o disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino. En cuanto se ha logrado el grosor de capa deseado de TiO_2 precipitado, se detiene la adición de disolución de sal de titanio y base. La adición de un precursor para Al_2O_3 o MgO en las disoluciones de partida es una manera de mejorar la morfología de la capa de TiO_2 .

- 5 En principio, sobre la superficie del pigmento de partida se forma la forma de anatasa de TiO_2 . Sin embargo, añadiendo pequeñas cantidades de SnO_2 es posible forzar que se forme la estructura de rutilo. Por ejemplo, tal como se describe en el documento WO 93/08237, puede depositarse dióxido de estaño antes de la precipitación de dióxido de titanio y puede calcinarse el producto recubierto con dióxido de titanio a desde 700 hasta 900°C. Opcionalmente, la deposición de SnO_2 puede realizarse en presencia de un aminoácido.
- 10 En una realización especialmente preferida de la presente invención los copos de sustrato se mezclan con agua destilada en un reactor cerrado y se calientan a aproximadamente 90°C. Se fija el pH a aproximadamente de 1,8 a 2,2 y se añade una preparación que comprende TiOCl_2 , HCl , glicina y agua destilada lentamente mientras se mantiene el pH constante (de 1,8 a 2,2) mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M. Añadiendo un aminoácido, tal como glicina, durante la deposición del TiO_2 se mejora la calidad del recubrimiento de TiO_2 que va a formarse. Ventajosamente, se añade una preparación que comprende TiOCl_2 , HCl , y glicina y agua destilada a los copos de sustrato en agua.
- 15

En otra realización de la presente invención se logra un pigmento nacarado que comprende partículas de tipo plaquitas que tienen una capa de dióxido de titanio de rutilo adherente y que no contiene estaño como promotor de rutilo, precipitando el dióxido de titanio hidratado sobre las partículas de tipo plaquitas en presencia de ácido α -hidroxicarboxílico y un aminoácido. El procedimiento es generalmente el mismo que el empleado para formar mica recubierta con TiO_2 de rutilo que contiene estaño con la excepción de que no se emplea estaño y la precipitación se realiza en presencia de ácido α -hidroxicarboxílico y un aminoácido. El ácido α -hidroxicarboxílico se usa para generar la fase de rutilo. El aminoácido se usa para mejorar la calidad del recubrimiento de TiO_2 .

20

Ejemplos de ácido α -hidroxicarboxílicos que pueden usarse ventajosamente en el método de la presente invención son: ácido bencílico, ácido 1-hidrox ciclopentanocarboxílico, ácido láctico, ácido fenilglicólico (ácido mandélico), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido hidroxisuccínico, ácido salicílico, especialmente ácido glicólico, o ácido oxálico.

25

El sustrato recubierto con TiO_2 de rutilo de la presente invención tiene al menos las mismas ventajas y características que un producto que contiene estaño que incluyen lustre, color, homogeneidad de color y poca formación de partículas pequeñas durante la fabricación.

- 30 En dicha realización el método de la presente invención comprende, en secuencia y en ausencia de metal exógeno y Ti(III) , (a) poner en contacto las partículas de tipo plaquitas con un baño de recubrimiento que contiene una sal de titanio y un ácido α -hidroxicarboxílico y un aminoácido a un pH de desde 1,2 a 2,5 y recubrir las partículas de tipo plaquitas con dióxido de titanio en la forma hidratada a pH ácido mediante deposición a partir del baño de recubrimiento que contiene sal de titanio a un pH bajo.
- 35 Tras la deposición de la capa de TiO_2 (b) se retiran las partículas recubiertas con dióxido de titanio del baño de recubrimiento y se lavan para eliminar el ácido en exceso y las impurezas de las mismas; y (c) se calcinan a una temperatura por encima de 500 a 1000°C, especialmente de 600 a 800°C, para producir un recubrimiento de dióxido de titanio translúcido en la forma cristalina de rutilo sobre las mismas.

Los pigmentos de tipo plaquita recubiertos con dióxido de titanio de rutilo son nuevos y forman un objeto adicional de la presente invención.

40

Por consiguiente, las presentes invenciones se refieren a un pigmento de tipo plaquitas recubierto con dióxido de titanio de rutilo, estando el pigmento libre de metal u otro aditivo que dirige hacia rutilo depositado sobre las partículas.

En una realización preferida, el pigmento comprende

- 45 (A) sustrato de tipo plaquita, y
- (B) una capa de dióxido de titanio de rutilo, que contiene carbono, o es un pigmento de múltiples capas, que comprende
- (A) un sustrato de tipo plaquita, y
- (B) una capa de dióxido de titanio de rutilo, que contiene carbono,

(C) una capa de un óxido de metal de bajo índice de refracción, especialmente SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , B_2O_3 , o una mezcla de los mismos, en la que pueden estar contenidos óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos como componente adicional, y

5 (D) una capa de un óxido de metal de alto índice de refracción, especialmente TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , ZnO o una mezcla de estos óxidos.

La capa de dióxido de titanio de rutilo, que contiene carbono, es translúcida. "Translúcida" significa que la capa no presenta dispersión de la luz. Cualquier posible fluctuación de las propiedades ópticas intrínsecas del material (principalmente el índice de refracción efectivo) que compone la capa está en un escala espacial por debajo de 10 veces menor que la longitud de onda visible más pequeña (380 nm).

10 Los sustratos con forma de plaquitas adecuados son transparentes, parcialmente reflectantes, o reflectantes. Ejemplos de los mismos son óxido de hierro micáceo natural (por ejemplo, tal como en el documento WO99/48634), óxido de hierro micáceo dopado y sintético (por ejemplo, tal como en el documento EP-A-068311), mica (biotita, vermiculita, sericita, moscovita, flogopita, fluoroflogopita, caolín o relacionados), o cualquier mica sintética (tal como fluoroflogopita sintética), carbonato de plomo básico, sulfato de bario en copos, MoS_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , vidrio, ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , BiOCl , óxido de cromo, BN, copos de MgO , Si_3N_4 , y grafito. Sustratos particularmente preferidos son mica, copos de SiO_2 , copos de Al_2O_3 , copos de TiO_2 y copos de vidrio.

Otra realización preferida es el uso de partículas metálicas planas como núcleo. Ejemplos de partículas metálicas adecuadas son copos de Ag, Al, Au, Cu, Cr, Fe, Ge, Mo, Ni, Si, Ti, o aleaciones de los mismos, tales como latón o acero, preferiblemente copos de Al. Dependiendo del material, puede formarse una capa de óxido natural que no interfiere ópticamente sobre la superficie de partículas metálicas. Los núcleos parcialmente reflectantes tienen preferiblemente una reflectancia de al menos el 35% de la luz que incide verticalmente sobre su superficie en el intervalo de desde 380 hasta 800 nm.

Ejemplos adicionales de sustratos de tipo plaquita son pigmentos orgánicos de tipo plaquita, tales como quinacridonas, ftalocianina, fluororubina, perilenos rojos o dicetoporrolopirroles.

25 El procedimiento de la presente invención es adecuado para la formación de sustratos con forma de plaquitas recubiertos con dióxido de titanio de rutilo translúcidos. El tamaño de las partículas de núcleo no es crítico en sí mismo y puede adaptarse al uso particular. Generalmente, las partículas tienen una longitud de desde aproximadamente 1 hasta 200 μm , en particular desde aproximadamente 5 hasta 100 μm , y grosores de desde aproximadamente 0,05 hasta 5 μm , preferiblemente desde 0,1 hasta 2 μm . Se entiende que las partículas que tienen una forma de tipo plaquita son de tal manera que tienen dos superficies esencialmente planas y paralelas, con una razón de aspecto de longitud con respecto a grosor de desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1000:1, y una razón de longitud con respecto a anchura de desde 3:1 hasta 1:1.

Se prefieren partículas de tipo plaquitas basándose en un sustrato transparente, o semitransparente, que tiene un bajo índice de refracción, especialmente mica natural o sintética, otro silicato en capas, vidrio, Al_2O_3 , SiO_2 , especialmente SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Si-O}_x/\text{SiO}_2$ ($0,03 \leq x \leq 0,95$), $\text{SiO}_{1,40-2,0}/\text{SiO}_{0,70-0,99}/\text{SiO}_{1,40-2,0}$, o Si/SiO_2 con $0,70 \leq z \leq 2,0$, especialmente $1,40 \leq z \leq 2,0$, que tienen encima del sustrato al menos una capa de óxido de titanio de rutilo translúcida. Es posible obtener pigmentos que tienen un color más intenso y son más transparentes aplicando, encima de la capa de TiO_2 de rutilo translúcida, un óxido de metal de bajo índice de refracción, tal como SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , B_2O_3 o una mezcla de los mismos, preferiblemente SiO_2 , y aplicando una capa de TiO_2 de rutilo adicional encima de la última capa (documentos EP-A-892832, EP-A-753545, WO93/08237, WO98/53011, WO9812266, WO9838254, WO99/20695, WO00/42111, y EP-A-1213330).

Se prefieren especialmente pigmentos que tienen la siguiente estructura de capas:

TRASUB	(SnO_2) Y		
TRASUB	Y		
TRASUB	(SnO_2) Y	SiO_2	TiO_2
TRASUB	Y	SiO_2	TiO_2
TRASUB	(SnO_2) Y	SiO_2	$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
TRASUB	Y	SiO_2	$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
TRASUB	($\text{Sn,Sb})\text{O}_2$	SiO_2	Y
TRASUB	$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	SiO_2	(SnO_2) Y
TRASUB	$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	SiO_2	Y
TRASUB	Cr_2O_3	SiO_2	(SnO_2) Y
TRASUB	Cr_2O_3	SiO_2	Y
TRASUB	Fe_2O_3	SiO_2	(SnO_2) Y
TRASUB	Fe_2O_3	SiO_2	Y

TRASUB	subóxidos de TiO	SiO ₂	Y
TRASUB	(SnO ₂) Y	SiO ₂	subóxidos de TiO
TRASUB	Y	SiO ₂	subóxidos de TiO
TRASUB	(SnO ₂) Y	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂
TRASUB	Y	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂
TRASUB	(SnO ₂) Y + SiO ₂ + TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂
TRASUB	Y + SiO ₂ + TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂
TRASUB	(SnO ₂) Y	Al ₂ O ₃	TiO ₂
TRASUB	Y	Al ₂ O ₃	TiO ₂
TRASUB	TiO ₂	Al ₂ O ₃	(SnO ₂) Y
TRASUB	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Y
TRASUB	Fe ₂ TiO ₅	SiO ₂	(SnO ₂) Y
TRASUB	Fe ₂ TiO ₅	SiO ₂	Y
TRASUB	(SnO ₂) Y	SiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ /TiO ₂
TRASUB	Y	SiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ /TiO ₂
TRASUB	STL	Y	

en los que TRASUB es un sustrato transparente o semitransparente que tiene un bajo índice de refracción, especialmente mica natural o sintética, otro silicato en capas, vidrio, Al₂O₃, SiO₂, especialmente SiO₂, SiO₂/SiO_x/SiO₂ ($0,03 \leq x \leq 0,95$), SiO_{1,40-2,0}/SiO_{0,70-0,99}/SiO_{1,40-2,0}, o Si/SiO_z con $0,70 \leq z \leq 2,0$, especialmente $1,40 \leq z \leq 2,0$, Y es una capa de TiO₂ que contiene carbono, y STL es una capa semitransparente, tal como, por ejemplo, una capa de metal semitransparente de Cu, Ag, Cr, o Sn, o una capa de carbono semitransparente.

El sustrato de tipo placa se selecciona preferiblemente de mica, copos de SiO₂, copos de Al₂O₃, y copos de vidrio.

El procedimiento de la presente invención se explica basándose en Al₂O₃ como sustrato, pero no se limita al mismo. Se describen copos de Al₂O₃, por ejemplo, en los documentos US4374119; JP-B-03-72527, JP-A-04-39362, Eur. Coat. J., abril de 1999, págs. 90-96, documentos WO2004060804 y WO2006101306. Es posible usar, por ejemplo, las plaquitas de óxido de aluminio (α -alúmina) descritas en el documento WO2006101306, que comprenden óxido de aluminio y óxido de cinc como constituyentes principales. Dichos cristales de α -alúmina en copos tienen un grosor de 0,04-0,5 μ m, un diámetro de partícula promedio de 15-25 μ m y una razón de aspecto de 50-250 (reivindicación 3). Alternativamente, pueden usarse las partículas de alúmina de tipo placas ultrafinas descritas en el documento WO2004060804, que tienen una razón de aspecto de anchura con respecto a diámetro de entre 1:10 y 1:100, un diámetro de entre 0,1 y 30 micrómetros.

Preferiblemente se usa el método descrito en el documento US3.553.001, según una realización de la presente invención, para la aplicación de las capas de dióxido de titanio de rutilo. En el procedimiento de recubrimiento se dispersan los copos de Al₂O₃ en agua, que está preferiblemente destilada. Se añade una disolución acuosa de sal de titanio lentamente a una suspensión del material que está recubriéndose, suspensión que se ha calentado hasta aproximadamente 50-100°C, especialmente 70-90°C, y se mantiene un valor de pH sustancialmente constante de aproximadamente desde 0,5 hasta 5, de manera especial de aproximadamente desde 1,2 hasta 2,5, mediante dosificación simultáneamente en una base tal como, por ejemplo, disolución acuosa de amoníaco o disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino. En cuanto se ha logrado el grosor de capa deseado de TiO₂ precipitado, se detiene la adición de disolución de sal de titanio y base.

Este método, también denominado el "método de valoración", se distingue por el hecho de que se evita un exceso de sal de titanio. Esto se logra alimentando para la hidrólisis, por unidad de tiempo, únicamente la cantidad que se necesita para un recubrimiento uniforme con el TiO₂ hidratado y que puede captarse por unidad de tiempo por la superficie disponible de las partículas que están recubriéndose.

Añadiendo un ácido α -hidroxicarboxílico, tal como ácido glicólico, durante la deposición de TiO₂ es posible forzar que se forme la estructura de rutilo. Ventajosamente, se añade una preparación que comprende TiOCl₂, HCl, y ácido glicólico y agua destilada a los copos de sustrato en agua.

Añadiendo un aminoácido, tal como glicina, durante la deposición de TiO₂ es posible mejorar la calidad del recubrimiento de TiO₂ que va a formarse. Ventajosamente, se añade una preparación que comprende TiOCl₂, HCl, y glicina y agua destilada a los copos de sustrato en agua.

Añadiendo un ácido α -hidroxicarboxílico y un aminoácido pueden lograrse ambos efectos. Aunque es posible añadir el ácido α -hidroxicarboxílico y el aminoácido simultáneamente, o de manera posterior, actualmente se prefiere que se añada en primer lugar la preparación que comprende el ácido α -hidroxicarboxílico y después la preparación que comprende el aminoácido.

El ácido α -hidroxicarboxílico se añade en una cantidad de 0,01 a 1 mol, especialmente de 0,01 a 0,1 mol por mol de titanio. El aminoácido se añade en una cantidad de 0,01 a 1 mol, especialmente de 0,01 a 0,1 mol por mol de titanio.

Preferiblemente, se mezclan los copos de Al_2O_3 con agua destilada en un reactor cerrado y se calientan a aproximadamente 90°C. Se fija el pH a aproximadamente 2,2 y se añade una preparación que comprende TiOCl_2 , HCl, ácido glicólico y agua destilada lentamente mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M. Se fija el pH a 2,0 y se añade una preparación que comprende TiOCl_2 , HCl, glicina y agua destilada lentamente mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M. Después se filtra el producto, se seca y se calcina a 600°C bajo 3 mbar de argón.

En vez de copos de Al_2O_3 pueden usarse copos de mica y vidrio como sustratos. Aunque la mica moscovita es la mica preferida debido a su color blanco, pueden usarse otras micas que incluyen flogopita, lipidolita o micas sintéticas. El tamaño de partícula promedio de la mica que se usa puede variar desde un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 3 micrómetros hasta un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. Los copos de vidrio adecuados (vidrio A, vidrio C, vidrio E, o vidrio ECR) tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 5-150 μm y un grosor de 0,1-2 μm . La razón de aspecto de los copos de vidrio está en el intervalo de 10-300, preferiblemente en el intervalo de 50-200.

Los pigmentos (de efecto) según la invención pueden usarse para todos los fines habituales, por ejemplo para colorear polímeros en masa, recubrimientos (incluyendo acabados de efecto, incluyendo aquellos para el sector del automóvil) y tintas de impresión (incluyendo impresión de tipo offset, impresión por calcografía, bronceado e impresión flexográfica), y además, por ejemplo, para aplicaciones en cosmética, en impresión por chorro de tinta, para teñir materiales textiles, esmaltes para cerámicas y vidrio así como marcaje por láser de papeles y plásticos. Tales aplicaciones se conocen a partir de obras de referencia, por ejemplo "High Performance Pigments" (H.M. Smith, Wiley VCH-Verlag GmbH, Weinheim, 2002), "Special effect pigments" (R. Glausch *et al.*, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1998). Cuando los pigmentos según la invención son pigmentos de interferencia (pigmentos de efecto), pueden ser goniocromáticos y dar como resultado colores brillantes, altamente saturados (lustrosos). Por consiguiente, son muy especialmente adecuados para la combinación con pigmentos convencionales, transparentes, por ejemplo pigmentos orgánicos tales como, por ejemplo, dicetopirrolpirroles, quinacridonas, dioxazinas, perilenos, isoindolinonas, etc., siendo posible que el pigmento transparente tenga un color similar al pigmento de efecto. Sin embargo, se obtienen efectos de combinación especialmente interesantes en analogía, por ejemplo, a los documentos EP-A-388 932 o EP-A-402 943, cuando el color del pigmento transparente y el del pigmento de efecto son complementarios.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere al uso de los pigmentos de la presente invención en pinturas, impresión por chorro de tinta, para teñir materiales textiles, para pigmentar recubrimientos, tintas de impresión, plásticos, cosméticos, esmaltes para cerámicas y vidrio y pinturas, tintas de impresión, plásticos, cosméticos, cerámicas y vidrio, que se pigmentan con un pigmento según la presente invención.

Los pigmentos (de efecto) según la invención pueden añadirse en cualquier cantidad eficaz desde el punto de vista tintóreo al material orgánico de alto peso molecular que está pigmentándose. Resulta ventajosa una composición de sustancia pigmentada que comprende un material orgánico de alto peso molecular y desde el 0,01 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 30% en peso, basándose en el material orgánico de alto peso molecular, de un pigmento, según la invención. Con frecuencia pueden usarse en la práctica concentraciones de desde el 1 hasta el 20% en peso, especialmente de aproximadamente el 10% en peso.

Altas concentraciones, por ejemplo aquellas por encima del 30% en peso, están habitualmente en forma de concentrados ("mezclas madre") que pueden usarse como colorantes para producir materiales pigmentados que tienen un contenido en pigmento relativamente bajo, teniendo los pigmentos según la invención una viscosidad extremadamente baja en formulaciones habituales de modo que todavía pueden procesarse bien.

Para el fin de pigmentar materiales orgánicos, los pigmentos de efecto según la invención pueden usarse de manera individual. Sin embargo, también es posible, con el fin de lograr diferentes tonos o efectos de color, añadir cualquier cantidad deseada de otros constituyentes que imparten color, tales como pigmentos blancos, coloreados, negros o de efecto, a las sustancias orgánicas de alto peso molecular además de los pigmentos de efecto según la invención. Cuando se usan pigmentos coloreados en mezcla con los pigmentos de efecto según la invención, la cantidad total es preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 10% en peso, basándose en el material orgánico de alto peso molecular. Se proporciona una goniocromacidad especialmente alta mediante la combinación preferida de un pigmento de efecto según la invención con un pigmento coloreado de otro color, especialmente de un color complementario, teniendo coloraciones realizadas usando el pigmento de efecto y coloraciones realizadas usando el pigmento coloreado, a un ángulo de medición de 10°, una diferencia de tono (ΔH^*) de desde 20 hasta 340, especialmente desde 150 hasta 210.

La pigmentación de sustancias orgánicas de alto peso molecular con los pigmentos según la invención se lleva a

- cabo, por ejemplo, mezclando un pigmento de este tipo, cuando sea apropiado en forma de una mezcla madre, con los sustratos usando molinos de cilindros o aparatos de mezclado o de trituración. Entonces se pone el material pigmentado en la forma final deseada usando métodos conocidos en sí mismos, tales como calandrado, moldeo por compresión, extrusión, recubrimiento, vertido o moldeo por inyección. Puede añadirse al polímero cualquier aditivo habitual en la industria del plástico, tal como plastificantes, cargas o estabilizadores, en cantidades habituales, antes o después de la incorporación del pigmento. En particular, con el fin de producir artículos conformados no rígidos o reducir su fragilidad, es deseable añadir plastificantes, por ejemplo ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico o ácido sebácico, a los compuestos de alto peso molecular antes de la conformación.
- 10 Para pigmentar recubrimientos y tintas de impresión, los materiales orgánicos de alto peso molecular y los pigmentos de efecto según la invención, cuando sea apropiado junto con aditivos habituales tales como, por ejemplo, cargas, otros pigmentos, agentes secantes o plastificantes, se dispersan finamente o se disuelven en el mismo disolvente orgánico o mezcla de disolventes, siendo posible disolver o dispersar los componentes individuales por separado o disolver o dispersar juntos varios componentes, y sólo después de eso juntar todos los componentes.
- 15 La dispersión de un pigmento de efecto según la invención en el material orgánico de alto peso molecular que está pigmentándose, y el procesamiento de una composición de pigmento según la invención, se llevan a cabo preferiblemente sometiendo a condiciones en las que sólo se producen fuerzas de cizalladura relativamente débiles de modo que el pigmento de efecto no se descompone en porciones más pequeñas.
- 20 Plásticos que comprenden el pigmento de la invención en cantidades del 0,1 al 50% en peso, en particular del 0,5 al 7% en peso. En el sector de recubrimientos, los pigmentos de la invención se emplean en cantidades del 0,1 al 10% en peso. En la pigmentación de sistemas aglutinantes, por ejemplo para pinturas y tintas de impresión para impresión por calcografía, de tipo offset o por serigrafía, el pigmento se incorpora en la tinta de impresión en cantidades del 0,1 al 50% en peso, preferiblemente del 5 al 30% en peso y en particular del 8 al 15% en peso.
- 25 Los pigmentos de efecto según la invención también son adecuados para el maquillaje de los labios o la piel y para colorear el cabello o las uñas.
- Por consiguiente la invención también se refiere a una preparación o formulación cosmética que comprende desde el 0,0001 hasta el 90% en peso de un pigmento, especialmente un pigmento de efecto, según la invención y desde el 10 hasta el 99,9999% de un material portador cosméticamente adecuado, basándose en el peso total de la preparación o formulación cosmética.
- 30 Tales preparaciones o formulaciones cosméticas son, por ejemplo, barras de labios, coloretes, bases, pinturas de uñas y champús para el cabello.
- Los pigmentos pueden usarse de manera individual o en forma de mezclas. Además, es posible usar pigmentos según la invención junto con otros pigmentos y/o colorantes, por ejemplo en combinaciones tal como se describieron anteriormente en el presente documento o tal como se conocen en preparaciones cosméticas.
- 35 Las preparaciones y formulaciones cosméticas según la invención contienen preferiblemente el pigmento según la invención en una cantidad de desde el 0,005 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la preparación.
- Los materiales portadores adecuados para las preparaciones y formulaciones cosméticas según la invención incluyen los materiales habituales usados en tales composiciones.
- 40 Las preparaciones y formulaciones cosméticas según la invención pueden estar en forma, por ejemplo, de barras, pomadas, cremas, emulsiones, suspensiones, dispersiones, polvos o disoluciones. Son, por ejemplo, barras de labios, preparaciones de rímel, coloretes, sombras de ojos, bases, lápices de ojos, polvos o pinturas de uñas.
- Las preparaciones y formulaciones cosméticas según la invención se preparan de una manera convencional, por ejemplo mezclando o agitando los componentes juntos, opcionalmente con calentamiento de modo que se funden las mezclas.
- 45 En los siguientes ejemplos se ilustran adicionalmente diversas características y aspectos de la presente invención. Aunque estos ejemplos se presentan para mostrarle a un experto en la técnica como trabajar dentro del alcance de esta invención, no deben servir como limitación del alcance de la invención en el que tal alcance sólo se define en las reivindicaciones. A menos que se indique lo contrario en los siguientes ejemplos y en otra parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso, las temperaturas son en grados centígrados y las presiones son la atmosférica, o próximas a la misma.
- 50

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

Se mezclan 4,5 g de copos de Al_2O_3 (Advanced Nanotechnology, corindón; grosor promedio de aproximadamente (360 ± 100) nm y un BET de $1 \text{ m}^2/\text{g}$) con 300 ml de agua destilada en un reactor cerrado y se calientan a 90°C . Se fija el pH a 2,2 y se agita la suspensión a 400 rpm durante 15 minutos. Después se fija el pH a 2,2 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 5,11 g de ácido glicólico y 445 g de agua destilada a una velocidad de 0,8 ml/minuto durante 6 horas mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M. Después se filtra el producto, se seca y se calcina a 600°C bajo 3 mbar de argón durante 6 horas. La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de rutilo (véase la figura 1) y el análisis elemental muestra que el producto contiene el 13% en peso de Ti. El polvo muestra un color amarillo-naranja al aire.

Ejemplo comparativo 2

Se repite el ejemplo 1, excepto porque una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37% y 445 g de agua destilada está presente durante la formación de la capa de TiO_2 . La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de anatasa (véase la figura 2).

15 Ejemplo 1

Se mezclan 12 g de copos de Al_2O_3 (Advanced Nanotechnology, corindón; grosor promedio de aproximadamente (360 ± 100) nm y un BET de $1 \text{ m}^2/\text{g}$) con 300 ml de agua destilada en un reactor cerrado y se calientan a 90°C . Se fija el pH a 2,0 y se agita la suspensión a 400 rpm durante 15 minutos. Después se fija el pH a 2,0 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 5,11 g de glicina y 445 g de agua destilada a una velocidad de 0,4 ml/minuto durante 16 horas mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M. Se filtra el producto, se seca y se calcina a 700°C bajo 3 mbar de aire durante 6 horas. La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de rutilo y anatasa (véase la figura 3) y el análisis elemental muestra que el producto contiene el 18,2% en peso de Ti. El polvo muestra un color violeta-púrpura al aire.

25 Ejemplo 2

Se mezclan 12 g de copos de Al_2O_3 (Advanced Nanotechnology, corindón; grosor promedio de aproximadamente (360 ± 100) nm y un BET de $1 \text{ m}^2/\text{g}$) con 300 ml de agua destilada en un reactor cerrado y se calientan a 90°C . Se fija el pH a 2,2 y se agita la suspensión a 400 rpm durante 15 minutos. Después se mantiene el pH a 2,2 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 5,11 g de ácido glicólico y 445 g de agua destilada a una velocidad de 0,4 ml/minuto durante 0,5 horas mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M. Después se fija el pH a 2,0 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 5,11 g de glicina y 445 g de agua destilada a una velocidad de 0,4 ml/minuto durante 11 horas mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M. Se filtra el producto, se seca y se calcina a 700°C bajo 3 mbar de aire durante 6 horas. La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de rutilo (véase la figura 3) y el análisis elemental muestra que el producto contiene el 12,2% en peso de Ti. El polvo muestra un color amarillo al aire. La presencia de glicina ayuda a reducir el tamaño de las agrupaciones de TiO_2 , que forman la capa de TiO_2 . Se obtiene una superficie de TiO_2 más suave y más uniforme.

Ejemplo 3

Se mezclan 12 g de Xymara® dual pearl D25 con 1,5 l de agua destilada en un reactor cerrado y se calientan a 90°C . Se fija el pH a 2,2 y se agita la suspensión a 400 rpm durante 15 minutos. Después se fija el pH a 2,2 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 10,2 g de glicina y 445 g de agua destilada a una velocidad de 0,4 ml/minuto durante 1 hora mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M.

Después se filtra el producto, se seca y se calcina a 600°C bajo 3 mbar de argón durante 1 hora. La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de rutilo. El polvo muestra un color azul-verde brillante al aire. Se mezclan 0,8 g del polvo seco con 26,6 g de poli(cloruro de vinilo) (PVC Evipol® SH 7020, EVC GmbH, Frankfurt a.M.), y 14,6 ml de una mezcla madre que consiste en el 92,21% en peso de ftalato de diisodecilo (Vestinol®, Hüls Chemie), el 3,60% en peso de estabilizadores frente al calor basados en carboxilato de bario y cinc (Irgastab® BZ561, Ciba Specialty Chemicals Inc.) y el 4,19% de aceite de semilla de soja epoxidado (Rheoplast® 39, Ciba Specialty Chemicals Inc.). Tras un tiempo de humectación de 30 minutos, se procesa la mezcla en un molino de cilindros durante 8 minutos a una temperatura de cilindro de 160°C para obtener una película de PVC que tiene un color azul-verde intenso.

Ejemplo 4

Se mezclan 12 g de Xymara® dual pearl D25 con 1,5 l de agua destilada en un reactor cerrado y se calientan a 90°C. Se fija el pH a 2,2 y se agita la suspensión a 400 rpm durante 15 minutos. Después se fija el pH a 2,2 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 5,11 g de ácido glicólico y 445 g de agua destilada a una velocidad de 0,4 ml/minuto durante 1 hora mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M.

Después se filtra el producto, se seca y se calcina a 600°C bajo 3 mbar de argón durante 1 hora. La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de rutilo. El polvo muestra un color azul-verde brillante al aire. Se mezclan 0,8 g del polvo seco con 26,6 g de poli(cloruro de vinilo) (PVC Evipol® SH 7020, EVC GmbH, Frankfurt a.M.), y 14,6 ml de una mezcla madre que consiste en el 92,21% en peso de ftalato de diisodecilo (Vestinol®, Hüls Chemie), el 3,60% en peso de estabilizadores frente al calor basados en carboxilato de bario y cinc (Irgastab® BZ561, Ciba Specialty Chemicals Inc.) y el 4,19% de aceite de semilla de soja epoxidado (Rheoplast® 39, Ciba Specialty Chemicals Inc.). Tras un tiempo de humectación de 30 minutos, se procesa la mezcla en un molino de cilindros durante 8 minutos a una temperatura de cilindro de 160°C para obtener una película de PVC que tiene un color azul-verde brillante.

Ejemplo 5

Se mezclan 12 g de Xymara® dual pearl D25 con 1,5 l de agua destilada en un reactor cerrado y se calientan a 90°C. Se fija el pH a 2,2 y se agita la suspensión a 400 rpm durante 15 minutos. Después se fija el pH a 2,2 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 10,2 g de glicina y 445 g de agua destilada a una velocidad de 0,4 ml/minuto durante 1 hora mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M.

Después se filtra el producto, se seca y se calcina a 600°C bajo 3 mbar de argón durante 1 hora. La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de rutilo. El polvo muestra un color azul-verde brillante al aire. Se mezclan 0,8 g del polvo seco con 26,6 g de poli(cloruro de vinilo) (PVC Evipol® SH 7020, EVC GmbH, Frankfurt a.M.), y 14,6 ml de una mezcla madre que consiste en el 92,21% en peso de ftalato de diisodecilo (Vestinol®, Hüls Chemie), el 3,60% en peso de estabilizadores frente al calor basados en carboxilato de bario y cinc (Irgastab® BZ561, Ciba Specialty Chemicals Inc.) y el 4,19% de aceite de semilla de soja epoxidado (Rheoplast® 39, Ciba Specialty Chemicals Inc.). Tras un tiempo de humectación de 30 minutos, se procesa la mezcla en un molino de cilindros durante 8 minutos a una temperatura de cilindro de 160°C para obtener una película de PVC que tiene un color azul-verde intenso.

Ejemplo 6

Se mezclan 12 g de copos de Al_2O_3 (Advanced Nanotechnology, corindón; grosor promedio de aproximadamente (360 ± 100) nm y un BET de $1 \text{ m}^2/\text{g}$) con 300 ml de agua destilada y se calientan a 90°C. Se fija el pH a 2,0 y se agita la suspensión a 400 rpm. Después se mantiene el pH a 2,0 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 5,11 g de ácido glicólico, 5,11 g de glicina y 445 g de agua destilada a una velocidad de 0,4 ml/minuto durante 7,5 horas mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 1 M.

Se filtra el producto, se seca y se calcina a 700°C bajo Ar durante 2 horas. La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de rutilo y el análisis elemental muestra que el producto contiene el 11,7% en peso de Ti. El polvo muestra un color de tipo plata al aire.

Ejemplo 7

Se mezclan 12 g de copos de Al_2O_3 (Advanced Nanotechnology, corindón; grosor promedio de aproximadamente (360 ± 100) nm y un BET de $1 \text{ m}^2/\text{g}$) con 480 ml de agua destilada. Se transporta la suspensión en un horno microondas en un bucle cerrado a 600 ml/min. Se fija el pH a 1,8 y se añade una preparación que comprende 34 g de TiOCl_2 , 32 g de HCl al 37%, 5,11 g de glicina y 445 g de agua destilada a una velocidad de 4 ml/minuto durante 45 minutos mientras se mantiene el pH constante mediante adición continua de disolución de NaOH 4 M. Se mantiene la suspensión en circulación a través del horno microondas a un máximo de 80°C mediante enfriamiento adecuado. Después se filtra el producto, se seca y se calcina a 700°C bajo Ar durante 2 horas. Da como resultado un polvo amarillento de tipo plata. La espectroscopía de difracción de rayos X muestra que el TiO_2 está presente en la modificación de rutilo.

REIVINDICACIONES

1. Método de formación de un pigmento de tipo plaquitas recubierto con dióxido de titanio en el que se deposita dióxido de titanio hidratado sobre partículas de tipo plaquitas, que comprende
 - (a) realizar la deposición de titanio en presencia de un ácido α -hidroxicarboxílico, especialmente ácido glicólico, o ácido oxálico, y un aminoácido, especialmente glicina, alanina, valina, ácido aspártico; o un aminoácido.
2. Método según la reivindicación 1, que comprende, en secuencia,
 - (a) poner en contacto las partículas de tipo plaquitas con baño de recubrimiento que contiene una sal de titanio y un ácido α -hidroxicarboxílico y un aminoácido; o un aminoácido a un pH de desde 1,2 hasta 2,5 y recubrir las partículas de tipo plaquitas con dióxido de titanio en forma hidratada a pH ácido mediante deposición a partir del baño de recubrimiento que contiene sal de titanio a un pH de desde 1,2 hasta 2,5.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el aminoácido se selecciona de glicina, alanina, valina y ácido aspártico y el ácido α -hidroxicarboxílico se selecciona de ácido glicólico y ácido oxálico.
4. Método según la reivindicación 3, que comprende además
 - (b) retirar las partículas recubiertas con dióxido de titanio del baño de recubrimiento y lavar dichas partículas para eliminar el ácido en exceso y las impurezas de las mismas; y
 - (c) calcinar dichas partículas a una temperatura de desde 500 hasta 1000°C para producir un recubrimiento de dióxido de titanio translúcido en la forma cristalina de rutilo sobre las mismas.
5. Pigmento de tipo plaquitas recubierto con dióxido de titanio de rutilo, en el que la capa de dióxido de titanio de rutilo contiene carbono y el pigmento está libre de metal u otro aditivo que dirige hacia rutilo depositado sobre las partículas.
6. Pigmento según la reivindicación 5, que comprende
 - (A) sustrato de tipo plaquita, y
 - (B) una capa de dióxido de titanio de rutilo, que contiene carbono.
7. Pigmento según la reivindicación 6, que comprende
 - (A) un sustrato de tipo plaquita, y
 - (B) una capa de dióxido de titanio de rutilo, que contiene carbono,
 - (C) una capa de un óxido de metal de bajo índice de refracción, especialmente SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , B_2O_3 , o una mezcla de los mismos, en la que pueden estar contenidos óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos como componente adicional, y
 - (D) una capa de un óxido de metal de alto índice de refracción, especialmente TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , ZnO o una mezcla de estos óxidos.
8. Pigmento según la reivindicación 6, en el que el sustrato de tipo placa se selecciona de mica, copos de SiO_2 , copos de Al_2O_3 , y copos de vidrio.
9. Uso de los pigmentos según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 en pinturas, impresión por chorro de tinta, para teñir materiales textiles, para pigmentar recubrimientos, tintas de impresión, plásticos, cosméticos, esmaltes para cerámicas y vidrio.
10. Pinturas, tintas de impresión, plásticos, cosméticos, cerámicas y vidrio, que se pigmentan con un pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

Fig. 1

Espectro de difracción de rayos X de los copos de Al_2O_3 obtenidos según el ejemplo 1 de la presente solicitud que comprenden un recubrimiento de TiO_2 de rutilo

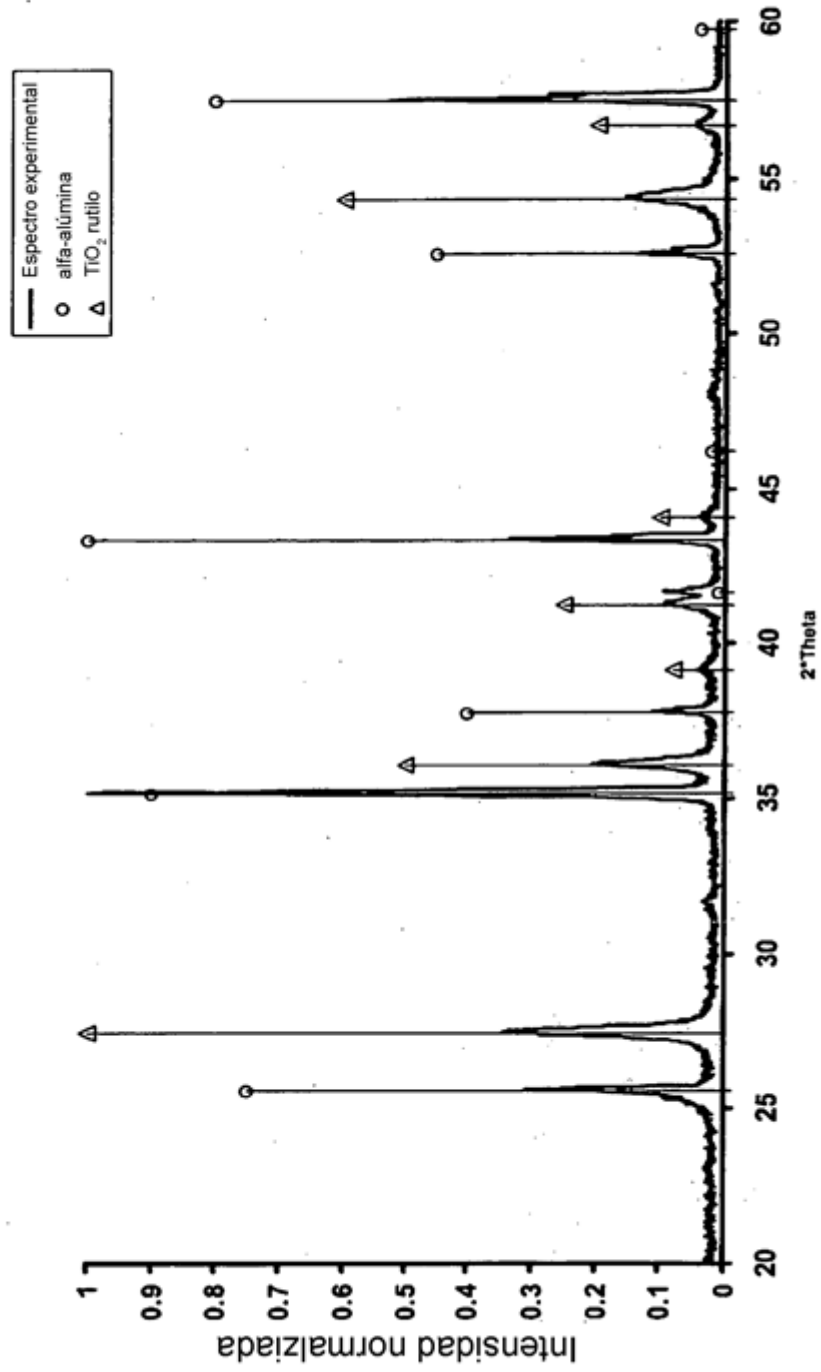


Fig. 2
Espectro de difracción de rayos X de los copos de Al_2O_3 obtenidos según el ejemplo comparativo 2 de la presente solicitud que comprenden un recubrimiento de TiO_2 de anatasa

