

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 064**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2011 PCT/EP2011/000464**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2011 WO11095326**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2011 E 11701955 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2531563**

54 Título: **Pigmentos de efecto**

30 Prioridad:

**04.02.2010 EP 10001163**

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

**22.05.2017**

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)  
Frankfurter Strasse 250  
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**MELSON, SABINE;  
WILHELM, VOLKER y  
SCHOENEFELD, ULRICH**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 613 064 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 de efecto

5 La presente invención se refiere a pigmentos de efecto basados en sustratos en forma de escama con recubrimiento o sin recubrimiento y con un recubrimiento exterior según aparecen definidas en la reivindicación 1, así como su aplicación en pinturas, lacas, tintas de impresión, plásticos y formulaciones cosméticas, entre otras.

10 Los pigmentos que contienen una o más capas con un óxido y/o un hidróxido de un compuesto con un metal de transición, como por ejemplo  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , etc. o mezclas de óxidos según aparecen descritas en WO 2008/048922, WO 2006/0181096, EP 0882099 y EP 1422268, se utilizan como pigmentos de brillo o de efecto en muchos campos de la técnica, especialmente del recubrimiento decorativo, en plásticos, pinturas, tintas de impresión, y en formulaciones cosméticas. Para mejorar sus propiedades, los medios de aplicación incluyen por regla general una serie de aditivos como por ejemplo ablandantes, cargas, estabilizantes, antioxidantes, deslizantes, antiaglomerantes, antiestáticos y colorantes.

15 Los pigmentos se aplican tanto en la zona exterior como en la interior. La aplicación exterior plantea en particular unos requisitos elevados hacia el pigmento. Aquí actúan varios factores que pesan sobre el pigmento, como la acción de la luz, una humedad atmosférica elevada y las bajas temperaturas. En especial las piezas de plástico y las capas de barniz a menudo quedan expuestas durante mucho tiempo a condiciones meteorológicas y a la acción intensa y persistente de la luz, lo que conduce al envejecimiento de los materiales. Éste se manifiesta en forma de decoloraciones, acritud y pérdida de estabilidad mecánica y química. En este sentido, entre los pigmentos de efecto por un lado y los aditivos del medio de aplicación por otro se observa a menudo una interacción recíproca no deseada que consiste probablemente en que los cationes de los metales de transición reaccionan con los aditivos de base orgánica. En los plásticos se observa a menudo que las moléculas de estabilizante y/o de antioxidante se difunden por la superficie de las partículas pigmentarias, donde provocan una reacción de amarilleo que con frecuencia ocurre también a oscuras, especialmente si los plásticos contienen componentes fenólicos como antioxidantes, termoestabilizadores o estabilizadores de rayos UV.

20 Para inhibir estos procesos de envejecimiento se añaden formulaciones para estabilizantes de aplicación externa, como materiales absorbentes de los rayos UV. Los pigmentos se pueden proveer además de más capas adicionales que se conocen como post-recubrimientos combinados. La EP 0 644 242 los describe como compuestos de poliolefina con escamas de mica recubiertas de dióxido de titanio que están calcinadas y recubiertas con una o varias capas de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ . El compuesto incluye además un antioxidante para evitar el amarilleo. A partir del documento WO 1994/001498 se conocen pigmentos de  $TiO_2$  que, para evitar el amarilleo, están provistos sobre una capa preferentemente calcinada de  $TiO_2$  de una capa de óxido de silicio y/o de oxihidrato de silicio; sobre esta capa con contenido de silicio, de una capa de óxido de aluminio y/o de oxihidrato de aluminio; y sobre esta capa con contenido de aluminio, de una capa de óxido de cinc y/o de oxihidrato de cinc.

30 Los pigmentos de efecto revelados en WO2004/104110 que poseen una capa de óxido calcinada, que incluyen obligatoriamente vanadio y pueden incluir, por ejemplo,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  y  $SiO_2$ .

40 Los post-recubrimientos contienen a menudo componentes orgánicos. Los componentes orgánicos se emplean preferentemente como protección contra la humedad. Si uno de estos pigmentos post-recubiertos provoca el proceso de transformación de plásticos, el pigmento se somete en parte a temperaturas de hasta  $300^\circ C$ . Esta temperatura daña la parte orgánica de modo que aparece por ejemplo el amarilleo ya durante el procesamiento, o no se obtiene una resistencia suficiente contra la radiación ultravioleta.

45 Las soluciones actuales cubren parte de los requisitos de los pigmentos de efecto, pero no la totalidad de los mismos. Los métodos conocidos para la estabilización de los pigmentos de efecto requieren además todas las etapas procedimentales adicionales necesarias para aplicar los post-recubrimientos requeridos. Existe por tanto una necesidad de mejoras que suscitó la tarea de proporcionar unos pigmentos de efecto que fueran resistentes a la luz sin presentar los inconvenientes antes mencionados.

50 De forma sorprendente se ha visto ahora que esta tarea se resuelve mediante los pigmentos de efecto según la invención. El objeto de la presente invención son por tanto unos pigmentos de efecto sobre la base de sustratos sin recubrir y en forma de escama, o recubiertos de uno o varios óxidos metálicos y en forma de escama, según aparecen definidos en la reivindicación 1. En especial, el recubrimiento calcinado con contenido de óxido metálico de  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$ , o bien de  $CaO$  y  $SiO_2$  y  $ZnO$  y/o al menos un óxido mixto de estos elementos. Se prefiere en especial el recubrimiento calcinado con contenido de óxido metálico de  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  y  $CaO$  y  $SiO_2$  y  $ZnO$  y/o al menos un óxido mixto de estos elementos.

55 El recubrimiento exterior calcinado con contenido de óxido metálico, en lo sucesivo también referido como recubrimiento exterior, se ubica en uno o varios lados de los sustratos. Se prefiere que el recubrimiento exterior según

la invención envuelva los sustratos. Este recubrimiento exterior presenta preferentemente una distribución de los óxidos y/o de los óxidos mixtos con la que la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la proximidad de sustrato es máxima y se va reduciendo hacia la superficie del pigmento. Los demás óxidos según la invención pueden estar distribuidos uniformemente dentro del recubrimiento. Preferentemente, puede haber concentraciones crecientes o decrecientes de algunos óxidos o de todos ellos a partir de la superficie del pigmento, y el recubrimiento exterior contiene preferentemente óxido y/o óxido mixto de Al, Mg, Ca, Si y Zn, sobre todo en la zona exterior. El recubrimiento exterior contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (y/o MgO y/o CaO),  $\text{SiO}_2$  y/o ZnO especialmente en la zona exterior. Preferentemente, el recubrimiento exterior contiene óxidos y/o óxidos mixtos de Al, Si y Zn sobre todo en la zona exterior. Preferentemente, la concentración de  $\text{SiO}_2$  y/o ZnO, especialmente de ZnO, es máxima en la zona marginal del revestimiento. En una forma de realización especialmente preferida de la invención, el recubrimiento presenta la máxima concentración de  $\text{TiO}_2$ , solo o mezclado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en la proximidad del sustrato.

Los óxidos según la invención mencionados más abajo en los puntos de a) a d) pueden presentarse también como uno o varios óxidos mixtos o como mezcla de óxidos mixtos y óxidos. A los efectos de la invención, entre los óxidos se incluyen también los silicatos. Preferentemente, el recubrimiento exterior de los pigmentos de efecto contiene cinc como óxido u óxido mixto en las siguientes cantidades, indicado como ZnO y en relación con el peso total del pigmento calcinado:  $\geq 0,5$  % en peso, preferentemente 0,5– 10 % en peso, especialmente 0,8 – 5 % en peso o resp. 1,0 – 5 % en peso, de ZnO. Preferentemente, los pigmentos de efecto del recubrimiento exterior contienen aluminio, magnesio y/o calcio como óxido u óxido mixto en las siguientes cantidades, indicado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO y CaO resp., y en relación con el peso total del pigmento calcinado:  $\geq 0,1$  % en peso, preferentemente 0,1 – 6 % en peso, especialmente 0,5 – 6 % en peso y resp. 0,5 – 3 % en peso, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO y/o CaO. Se prefieren los pigmentos de efecto en los que la cantidad total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO y/o CaO se sitúe dentro del rango porcentual de peso. Preferentemente, los pigmentos de efecto del recubrimiento exterior contienen silicio como óxido u óxido mixto en las siguientes cantidades, indicado como  $\text{SiO}_2$  y en relación con el peso total del pigmento calcinado:  $\geq 1,5$  % en peso, preferentemente 1,5– 10 % en peso, especialmente 2,5 – 6 % en peso de  $\text{SiO}_2$ .

Se prefiere especialmente que los pigmentos de efecto contengan en el recubrimiento exterior  $\geq 0,5$  % en peso, ZnO y  $\geq 0,1$  % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o CaO, preferentemente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\geq 1,5$ , % en peso de  $\text{SiO}_2$  en relación con el peso total del pigmento calcinado. Se prefiere especialmente que los pigmentos de efecto contengan en el recubrimiento exterior 0,5 – 10 % en peso de ZnO y 0,1 – 6 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o CaO, preferentemente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y 1,5 – 10 % en peso de  $\text{SiO}_2$  en relación con el peso total del pigmento calcinado. Sobre todo son ventajosos los pigmentos de efecto con un recubrimiento exterior de 0,8 – 5 % en peso ZnO y 0,5 – 6 % en peso  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 2,5 – 6 % en peso  $\text{SiO}_2$  en relación con el peso total del pigmento calcinado. Sobre todo son ventajosos los pigmentos de efecto con un recubrimiento exterior de 1,0 – 5 % en peso, en especial de 1,0 – 2 % en peso, de ZnO y 0,5 – 3 % en peso, en especial 1 – 3 % en peso, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 2,5 – 6 % en peso, en especial 2,5 – 4 % en peso, de  $\text{SiO}_2$ , en relación con el peso total del pigmento calcinado. Se prefiere una relación de peso de ZnO respecto a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 0,1 – 10, preferentemente 0,3 – 10 o resp. 0,4 – 10, 0,3 – 8, en especial 0,3 – 2. Se prefiere una relación de peso  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  igual a 0,1 – 6, en especial 0,2 – 5, preferentemente 2 – 4,5. En una forma de realización de la invención, la relación de peso  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  también puede ser igual a 0,4 – 2,0, preferentemente 0,8 – 1,2.

Preferentemente, los pigmentos de efecto contienen en el recubrimiento exterior  $\geq 20$  % en peso de  $\text{TiO}_2$ , en relación con el peso total del pigmento calcinado, con un contenido exacto de  $\text{TiO}_2$  que depende del color de interferencia deseado y con el ajuste conocido por el especialista. Además se prefiere que los pigmentos de efecto contengan en el recubrimiento exterior  $\geq 20$  % en peso de  $\text{TiO}_2$ ,  $\geq 0,5$  % en peso de ZnO,  $\geq 0,1$  % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\geq 1,5$  % en peso de  $\text{SiO}_2$ , en relación con el peso total del pigmento calcinado. Sobre todo son ventajosos los pigmentos de efecto con un recubrimiento exterior que constan de  $\geq 20$  % en peso de  $\text{TiO}_2$  y 1,0 – 5 % en peso, en especial 1,0 – 2 % en peso, de ZnO y 0,5 – 3 % en peso, en especial 1 – 3 % en peso, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y 2,5 – 6 % en peso, en especial 2,5 – 4 % en peso, de  $\text{SiO}_2$ , en relación con el peso total del pigmento calcinado.

El recubrimiento exterior del pigmento calcinado tiene habitualmente un espesor de  $>50$  nm, preferentemente  $>65$  nm, en especial  $>80$  nm. El recubrimiento exterior tiene por tanto más espesor que el que tendría para lograr el color de interferencia deseado de un modo físico o teórico. El espesor del recubrimiento exterior asciende de esta forma a  $\geq 20\%$ , preferentemente  $\geq 40\%$ , más que el espesor físico de capa del color de interferencia correspondiente. Especialmente se prefiere un 50 – 80 % más. Pero también son posibles los recubrimientos exteriores de un espesor del  $>100\%$  más que el espesor físico de capa. Fundamentalmente, el especialista conoce el ajuste y el control exacto del espesor de capa a escala nanométrica (Gerhard Pfaff, Spezielle Effektpigmente, Vincentzverlag, fig. 2.25 y fig. 2.26; páginas 50–53). Un pigmento blanco plateado de base de  $\text{TiO}_2$  presenta una capa de  $\text{TiO}_2$  de aprox. 50 nm de espesor conforme a las leyes físicas. Por el contrario, el recubrimiento exterior según la invención de un pigmento blanco plateado puede tener un espesor de hasta 120 nm. El recubrimiento exterior según la invención de oro de interferencia puede tener un espesor de hasta 150 nm. Otros colores de interferencia presentan unos espesores de capa en correspondencia. Una capa de interferencia azul habitual tiene aprox. 120 nm de espesor, mientras que el de un recubrimiento exterior conforme a la invención puede estar en torno a los 10–100 nm.

Especialmente ventajoso es que los pigmentos de efecto según la invención tengan una superficie específica de  $\leq 4$   $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente de  $\leq 3$   $\text{m}^2/\text{g}$ , medida conforme al método BET (DIN ISO 9277: 2003–05). Las superficies

específicas de los pigmentos según la invención y las correspondientes al estado actual de desarrollo tecnológico (cada una de ellas calcinada a 750°C) se distinguen por ejemplo en lo siguiente:

- a) mica de la fracción 5–25 µm con una capa calcinada de TiO<sub>2</sub> presenta una superficie de 7,9 m<sup>2</sup>/g.
- b) mica de la fracción 5–25 µm con un recubrimiento exterior calcinado según la invención presenta una superficie de 2,4 m<sup>2</sup>/g.
- c) mica de 10 – 60 µm con una capa calcinada de TiO<sub>2</sub> presenta una superficie de 6,5 m<sup>2</sup>/g.
- d) mica de 10 – 60 µm con un recubrimiento exterior calcinado según la invención presenta por ejemplo una superficie de 2,0 – 2,4 m<sup>2</sup>/g.

Preferentemente, los pigmentos de efecto según la invención presentan una reducción de la superficie del 30 – 80 %, preferentemente ≥ 40 %, especialmente preferida del 40 – 65 %, en comparación con una capa calcinada de TiO<sub>2</sub> a modo de capa exterior con contenido de pigmento.

Sobre todo son ventajosos los pigmentos de efecto con un recubrimiento exterior que constan de ≥ 20 % en peso de TiO<sub>2</sub> y 1,0 – 5 % en peso, en especial 1,0 – 2 % en peso, de ZnO y 0,5 – 3 % en peso, en especial 1 – 3 % en peso, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y 2,5 – 6 % en peso, en especial 2,5 – 4 % en peso, de SiO<sub>2</sub>, en relación con el peso total del pigmento calcinado, con un espesor del recubrimiento exterior de ≥ 40%, preferentemente del 50 – 80 % más que el espesor físico de capa del color de interferencia correspondiente, y con una superficie específica de ≤ 3 m<sup>2</sup>/g medida conforme al método BET.

Para los pigmentos de efecto según la invención son adecuados por ejemplo todos los sustratos recubiertos o sin recubrir en forma de escama conocidos, preferentemente con escamas transparentes o semitransparentes. Por ejemplo son adecuados los silicatos laminados, en especial en forma de micas sintéticas o naturales, escamas de vidrio, escamas metálicas, escamas de SiO<sub>x</sub> (x = ≤ 2,0, preferentemente con x = 2), escamas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, escamas de TiO<sub>2</sub>, escamas de óxido férrico sintéticas o naturales, polímeros de cristal líquido (LCP), pigmentos holográficos, escamas de oxiclورو de bismuto BiOCl o mezclas de las escamas mencionadas. Las escamas metálicas pueden estar compuestas entre otros de aluminio, titanio, bronce, acero o plata, preferentemente de aluminio y/o titanio. Las escamas metálicas pueden estar pasivadas mediante el tratamiento correspondiente. Se prefieren las escamas de micas sintéticas o naturales, escamas de vidrio, escamas de SiO<sub>2</sub> y escamas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en especial escamas de micas sintéticas o naturales y escamas de SiO<sub>2</sub>. En una forma de realización de la invención se prefieren escamas de micas sintéticas o naturales sin recubrir.

Normalmente los sustratos en forma de escama presentan un grosor entre 0,05 y 5 µm, en particular entre 0,1 y 4,5 µm. Las escamas de vidrio tienen preferentemente un espesor de ≤ 1 µm, en especial de ≤ 900 nm y con preferencia muy especial de ≤ 500 nm. El tamaño de los sustratos no es en sí mismo crítico y puede ajustarse a la correspondiente finalidad de aplicación. El tamaño habitual de partícula es de 1 – 350 µm, preferentemente de 2 – 200 µm, y especialmente situado entre 5 – 150 µm. Por regla general se pueden emplear escamas bastas con tamaños de partícula de 10 - 200 µm, preferentemente de 40 – 200 µm, en especial de 10 – 130 µm, como también escamas finas con tamaños de partícula de 1 – 60 µm, preferentemente den 5 – 60 µm, en especial de 10 – 40 µm. Preferentemente pueden aplicarse también mezclas de sustratos compuestas de escamas de diferentes tamaños de partícula. Se prefieren especialmente mezclas de sustratos compuestas de escamas bastas y finas, en especial de mica S (> 125 µm) y de mica F (< 25 µm). Los tamaños de partícula se determinan usando aparatos conocidos por el especialista y habituales en el mercado (por ejemplo de las marcas Malvern u Horiba) mediante difracción láser en polvo o en suspensiones de pigmentos. Los sustratos tienen preferentemente un factor de forma (relación de aspecto: relación diámetro / espesor) de 5 – 750, en especial de 10 – 300 y con preferencia muy especial de 20 – 200. Asimismo se pueden aplicar de otros sustratos, como por ejemplo partículas esféricas o sustratos aciculares que puedan revestirse con las capas antes citadas.

En otra forma de realización, el sustrato se puede recubrir por uno o más lados con una o más capas transparentes, semitransparentes y/u opacas que contengan óxidos metálicos, oxihidratos metálicos, subóxidos metálicos, metales, fluoruros metálicos, nitruros metálicos, oxinitruros metálicos o mezclas de estos materiales. Se prefiere el sustrato envuelto por estas capas. Las capas de óxidos metálicos, oxihidratos metálicos, subóxidos metálicos, metal, fluoruros metálicos, nitruros metálicos, oxinitruros metálicos o las mezclas de las mismas pueden ser de baja refractividad (índice de refracción < 1,8) o de alta refractividad (índice de refracción ≥ 1,8, preferentemente de ≥ 2,0.). Como óxidos metálicos y oxihidratos metálicos son adecuados todos los óxidos metálicos y oxihidratos metálicos conocidos por el especialista, como por ejemplo óxido de aluminio, oxihidrato de aluminio, óxido de silicio, oxihidrato de silicio, óxido férrico, óxido de estaño, óxido de cerio, óxido de zinc, óxido de circonio, óxido de cromo, óxido de titanio, en especial óxido de titanio en sus modificaciones de rutilo o de anatasa, oxihidrato de titanio y mezclas de los mismos, como por ejemplo ilmenita o pseudobrookita. Como subóxidos metálicos se pueden emplear por ejemplo los subóxidos de titanio. Como metales son adecuados cromo, aluminio, níquel, plata, oro, titanio, cobre o aleaciones; como fluoruro metálico es adecuado por ejemplo el fluoruro de magnesio. Como nitruros metálicos u oxinitruros metálicos se pueden emplear por ejemplo los nitruros u oxinitruros de los metales titanio, circonio y/o tantalio. Sobre el sustrato se aplican preferentemente capas de óxidos metálicos, metal, fluoruros metálicos y/u oxihidratos metálicos, con preferencia muy especial de capas de óxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos. Se prefieren especialmente óxidos y/u oxihidratos de

aluminio, silicio, hierro, estaño y titanio, en especial de óxido de titanio en sus modificaciones de rutilo o de anatasa, y las mezclas de estos compuestos. Para la rutilización de óxido de titanio se aplica habitualmente una capa de dióxido de estaño debajo de una capa de dióxido de titanio. De este modo, para la rutilización del dióxido de titanio contenido en el recubrimiento exterior según la invención, los pigmentos de efecto según la invención también pueden contener una capa de dióxido de estaño entre el sustrato y el recubrimiento exterior. Puede haber además estructuras multicapa de capas de alta y baja refractividad de óxidos metálicos, oxihidratos metálicos, metal o fluoruro metálico, con preferencia por la alternancia de capas de refractividad alta y baja. Se prefiere especialmente que los paquetes de capas tengan una capa de alta refractividad (índice de refracción de  $\geq 2,0$ ) y otra de baja refractividad (índice de refracción  $< 1,8$ ), y que sobre el sustrato pueda aplicarse una o varias de estos paquetes de capas. El orden de las capas de alta y baja refractividad se puede adaptar al sustrato para que éste se integre en la estructura multicapa. En otra forma de realización se puede mezclar o dopar con capas de óxidos metálicos, oxihidratos metálicos, subóxidos metálicos, metal, fluoruros metálicos, nitruros metálicos y oxinitruros metálicos con colorantes u otros elementos. Como colorantes u otros elementos son adecuados por ejemplo pigmentos colorantes orgánicos o inorgánicos como óxidos metálicos de color, como por ejemplo magnetita, óxido de cromo, o pigmentos colorantes como azul de Prusia, ultramarín, vanadato de bismuto, azul de Thenard, u otros pigmentos colorantes orgánicos como índigo, pigmento azoico, ftalocianina o también el rojo carmín o elementos como por ejemplo el itrio o el antimonio. Los pigmentos de efecto que contienen estas capas presentan una elevada diversidad cromática en relación con su color propio y en muchos casos pueden presentar una modificación angular del color por interferencia.

Las capas de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y oxihidratos se aplican preferentemente mediante química húmeda, pudiéndose aplicar los procedimientos de recubrimiento mediante química húmeda, diseñados para la fabricación de pigmentos de efecto, que provocan la envoltura del sustrato. Los procedimientos de éste tipo aparecen descritos por ejemplo en DE 14 67 468, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44, 298, DE 23 13 331, 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 otros documentos conocidos por el especialista, así como en otras publicaciones. En las memorias de investigación (*research disclosures*) RD 471001 y RD 472005 también hay ejemplos y formas de realización de los materiales y estructuras de pigmentos antes mencionados.

Como el especialista sabe, el espesor de cada capa aplicada sobre el sustrato es esencial para las propiedades ópticas del pigmento. El espesor de las capas de óxido metálico, oxihidrato metálico, subóxido metálico, metal, fluoruro metálico, nitruro metálico y oxinitruro metálico o de una mezcla de los mismos asciende habitualmente a entre 10 y 1000 nm, preferentemente entre 15 y 800 nm, en especial entre 20 y 600 nm. Especialmente adecuados son los espesores de capa entre 20 y 200 nm. El espesor de las capas metálicas asciende preferentemente a entre 4 y 50 nm.

Sobre el recubrimiento calcinado exterior con contenido de óxido metálico según la invención tal y como se aparece definido en la reivindicación 1, si se desea usar en determinadas aplicaciones, como por ejemplo en lacas especiales, puede aplicarse un recubrimiento orgánico adicional. Gracias al recubrimiento orgánico se influye positivamente sobre las propiedades de la superficie de las capas de óxido calcinadas. Las superficies provistas de recubrimiento orgánico son hidrófobas y menos polares que las superficies de óxido sin tratar, y por ello son más humectables con aglutinantes y disolventes orgánicos. De ello resulta una mejor compatibilidad de los pigmentos según la invención con los sistemas de aglutinantes empleados en la aplicación. Además, el recubrimiento orgánico inhibe la aglomeración de la partícula de pigmento debido a su aislamiento estéril de la superficie del pigmento, mejorando con ello su dispersabilidad. Este recubrimiento orgánico puede constar de reactivos de acoplamiento como los organosilanos, organoaluminatos, organotitanatos y/o circonatos. Preferentemente se trata de reactivos de acoplamiento próximos a los organosilanos. Ejemplos de organosilanos son propiltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, i-octiltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, n-deciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, preferentemente n-octiltrimetoxisilano y n-octiltriethoxisilano. Como hidrolizados de organosilanos oligomeros sin alcohol son adecuados entre otros los productos distribuidos con el nombre comercial de Dynasylan<sup>®</sup> Hydrosil por la empresa Evonik Industries, como por ejemplo Dynasylan<sup>®</sup> Hydrosil 2926, Dynasylan<sup>®</sup> Hydrosil 2909, Dynasylan<sup>®</sup> Hydrosil 2907, Dynasylan<sup>®</sup> Hydrosil 2781, Dynasylan<sup>®</sup> Hydrosil 2776, Dynasylan<sup>®</sup> Hydrosil 2627. Además es adecuado el vinisilano oligomero y también el hidrolizado de aminosilano como recubrimiento orgánico. Por ejemplo son organosilanos funcionalizados 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-methacriloxitrimetoxisilano, 3-clidiloxipropiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,3-a(3-glicidoxipropil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, ureidopropiltriethoxisilano, se prefieren 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-methacriloxitrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano. Ejemplos de sistemas silánicos poliméricos aparecen descritos en WO 98/13426 y los distribuye la firma Evonik Industries con la marca comercial Dynasylan<sup>®</sup> Hydrosil. La cantidad de recubrimiento orgánico puede estar de entre el 0,2 y el 5 % en peso, en relación con el pigmento, preferentemente entre el 0,5 y el 2 % en peso.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la elaboración de pigmentos de efecto conforme a la invención. La elaboración del recubrimiento exterior según la invención de los sustratos en forma de escamas se realiza preferentemente por química húmeda. Seguidamente se calcinan los pigmentos de efecto. El especialista conoce estos procedimientos. En caso de aplicación química húmeda se produce una precipitación de los correspondientes óxidos, hidróxidos y/o oxihidratos sobre los sustratos, que preferentemente son envueltos. Para ello se suspenden los sustratos

en forma de escamas en un disolvente, preferentemente agua, y se mezclan con soluciones de las sales metálicas de a) Ti y b) Al, Mg o Ca y c) Si y d) Zn. Los óxidos, hidróxidos y/u oxihidratos se precipitan sobre los sustratos, y se produce un envolvimiento de los sustratos. Para la rutilización del dióxido de titanio contenido en el recubrimiento exterior según la invención habitualmente se puede aplicar una capa de dióxido de estaño entre el sustrato y el recubrimiento exterior según la invención. Como compuestos de partida para los óxidos, hidróxidos y/u oxihidratos que se precipitan son adecuados los haluros, nitratos y/o sulfatos correspondientes; preferentemente se emplean los haluros y/o nitratos correspondientes. Los óxidos, hidróxidos y/u oxihidratos de silicio se aplican preferentemente por medio de un silano, en especial TEOS (tetraetoxisilano). Las soluciones salinas metálicas se añaden al mismo tiempo o una tras otras con un pH adecuado para la hidrólisis de las sales, eligiendo el pH de modo que los óxidos metálicos o los hidróxidos u oxihidratos se depositen directamente sobre los sustratos. Preferentemente se pueden añadir dosis de las soluciones salinas de Ti y las de Al (o Mg o Ca) simultáneamente, pudiéndose añadir una parte de la solución salina de Ti también al principio sola. La adición de soluciones salinas de Si y de Zn se puede realizar al mismo tiempo. Pero también es posible añadir primero la solución salina de Si y después la de Zn, o al revés. También es posible añadir primero la solución salina de Zn, a continuación la de Al, y después la de Si. Preferentemente se pueden añadir al mismo tiempo las soluciones salinas de Al y de Si. El valor de pH se suele mantener constante mediante la dosificación simultánea de una base y/o un ácido. El especialista conoce el ajuste del pH para la precipitación del material correspondiente y de la temperatura.

Tras la aplicación química húmeda del recubrimiento exterior según la invención, las sustancias se pueden presentar como óxidos, hidróxidos y/u oxihidratos. Preferentemente se depositan sobre los sustratos, basados en las materias primas empleadas, las siguientes cantidades de los elementos según la invención nombrados entre a) y d) como óxidos, hidróxidos y/u oxihidratos, estando las cantidades expresadas como óxidos y los porcentajes en peso referidos al sustrato:  $\geq 1$  % en peso, preferentemente 1,5 – 12 % en peso, en especial 2 – 12 % en peso, de ZnO,  $\geq 0,5$ , preferentemente 1 – 10 % en peso, en especial 2 – 5 % en peso, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y/o CaO o mezclas de estos óxidos metálicos, preferentemente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\geq 2$  % en peso, preferentemente 1 – 15 % en peso, en especial 2,5 – 8 % en peso, de SiO<sub>2</sub> y  $\geq 20$  % en peso, preferentemente  $\geq 25$  % en peso, de TiO<sub>2</sub>, dependiendo el contenido en TiO<sub>2</sub> del color de interferencia deseado y conociendo el especialista el ajuste.

A continuación se separan, se lavan, se secan y se calcinan los productos recubiertos. Los óxidos, hidróxidos y/u oxihidratos formados tras la aplicación química húmeda se convierten con ello en los óxidos y/u óxidos mixtos del recubrimiento exterior según la invención. El secado puede realizarse a temperaturas de 50 – 150 °C habitualmente durante  $\geq 10$  minutos, dado el caso durante 6 – 18 horas. La calcinación puede realizarse a temperaturas de 250–1000°C, preferentemente a 500–900°C, habitualmente durante 0,5 – 3 horas. Mediante la calcinación se drenan los óxidos, hidróxidos y/u oxihidratos precipitados, se convierten en los óxidos y/u óxidos mixtos correspondientes y se compactan.

Después de la calcinación se puede aplicar sobre el recubrimiento exterior calcinado de contenido de óxido metálico se puede aplicar un recubrimiento orgánico, si se desea para aplicaciones especiales. La aplicación de reactivos de acoplamiento se lleva a cabo en solución a temperaturas por encima de los 60°C, preferentemente por encima de los 70°C. Como disolvente resultan adecuados los disolventes orgánicos, el agua o mezclas de éstos; preferentemente se usa agua. El tiempo de reacción necesario para aplicar el recubrimiento orgánico asciende al menos a 5 minutos; preferentemente se lleva a cabo durante un periodo de entre 10 y 90 minutos, pero también puede prolongarse a discreción. El pigmento contenido se procesa y se aísla siguiendo los métodos habituales para el especialista, como por ejemplo mediante filtración, secado y escurrido.

Para la elaboración de pigmentos de efecto según la invención que bajo el recubrimiento exterior según la invención tengan sustratos recubiertos de óxido metálico, el recubrimiento exterior según la invención puede aplicarse sobre sustratos recubiertos de óxido metálico que también pueden estar calcinados. Preferentemente se elaboran pigmentos de efecto según la invención de varias capas de modo que las capas de óxido metálico mencionadas, sobre todo las capas de óxido metálico preferidas que yacen sobre el sustrato situado bajo el recubrimiento exterior según la invención, se aplican directamente antes de la aplicación del recubrimiento exterior según la invención, y la preparación se realiza en una etapa mediante lavado, secado y calcinación. En una forma de realización de la invención preferida especialmente, el recubrimiento exterior según la invención se aplica sobre sustratos sin recubrir, en especial de mica sintética o natural.

Una ventaja de los pigmentos de efecto según la invención es este procedimiento sencillo de elaboración que no requiere por ejemplo ni secado ni calcinación ni aislamiento de los productos intermedios. Otras ventajas de los pigmentos de efecto según la invención son un oscurecimiento amarillento escaso o nulo, un amarilleo escaso o nulo bajo radiación ultravioleta y humedad con antioxidantes fenólicos (por ejemplo BHT), una elevada solidez a la luz y una alta estabilidad frente al agua.

Por tanto, los pigmentos de efecto según la invención son adecuados especialmente para aplicaciones en el área del plástico, ya que están preferentemente exentos de post-recubrimientos orgánicos y a pesar de ello son estables a la intemperie, resistentes a la luz y presentan una escasa fotoactividad. Además, la estabilidad de almacenamiento de los pigmentos según la invención puede ser notablemente mayor. En la pigmentación con pigmentos de efecto según la

invención se observa además un amarilleo más reducido en la laca y el plástico. Gracias a las propiedades mejoradas para las aplicaciones técnicas, los pigmentos de efecto de superficie modificada que se describen aquí son adecuados para un gran número de aplicaciones. Por consiguiente, también es objeto de la invención la utilización de los pigmentos de efecto según la invención en pinturas, barnices, en especial en esmaltes de automoción, barnices industriales, barnices en polvo, tintas de impresión, aplicaciones en seguridad, formulaciones cosméticas, materiales cerámicos, vidrios, papel, tóner para procedimientos de impresión electrofotográficos, en semillas, en plásticos de invernadero y lonas para carpas, como absorbente de marcado láser de papel y plásticos, como absorbente de soldadura láser de plásticos y en formulaciones cosméticas. En especial se prefiere la aplicación de pigmentos de efecto según la invención en barnices, en especial en esmaltes de automoción, y la aplicación en plásticos. Los pigmentos según la invención son adecuados además para la elaboración de empastes de pigmentos con agua, disolventes orgánicos y/o acuosos, preparaciones de pigmentos y para la elaboración de preparados secos como granulados, lascas, pelotillas, briquetas, etc. La integración de los pigmentos en los medios de aplicación correspondientes puede realizarse siguiendo cualquiera de los procedimientos que conoce el especialista.

Los pigmentos de efecto según la invención se emplean preferentemente en barnices, como por ejemplo los esmaltes de automoción o lacas de agua que por la estabilidad especial de los pigmentos son adecuados para todas las aplicaciones interiores y exteriores. Preferentemente pueden pigmentarse todos los plásticos y láminas que conoce el especialista de forma ventajosa con los pigmentos de efecto con arreglo a la presente invención, pudiendo efectuarse la integración de los pigmentos tanto de forma puramente física por mezcla como de forma química por reacción de los grupos funcionales correspondientes en el recubrimiento orgánico con el plástico. Los pigmentos de efecto según la invención son adecuados para su aplicación en mezclas con pigmentos y/o colorantes orgánicos, como p. ej. pigmentos transparentes o de cobertura blancos, coloreados o negros, así como con óxidos férricos en forma de escamas, pigmentos orgánicos, pigmentos holográficos, LCP (*Liquid Crystal Polymers*) y pigmentos brillantes transparentes, coloreados y negros sobre la base de escamas recubiertas de óxido metálico sobre la base de mica, vidrio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc. Los pigmentos de efecto según la invención se pueden mezclar en cualquier proporción con los pigmentos y rellenos habituales en el mercado.

Como cargas se pueden mencionar por ejemplo micas naturales y sintéticas, polvo de nylon, resina de melanina pura o rellena, talco, vidrios, caolina, óxidos o hidróxidos de aluminio, magnesio, calcio, cinc, oxiclورو de bismuto, sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato de magnesio, carbono y las combinaciones físicas o químicas de estas sustancias. En relación con la forma de las partículas de la carga no existe ninguna limitación. Según las necesidades, puede tener por ejemplo forma de escamas o ser esférica o acicular.

Las revelaciones de las referencias bibliográficas citadas, por la presente pertenecen expresamente también al contenido de la revelación de la presente solicitud. Los ejemplos siguientes explican más detalladamente la presente invención, sin limitar su ámbito de protección. En particular, las características, propiedades y ventajas descritas en los ejemplos de los compuestos y formulaciones en los que se basan los ejemplos correspondientes, se pueden aplicar también a otras sustancias y compuestos no descritos detalladamente pero incluidos en el ámbito de protección, mientras no se indique lo contrario en otro sitio. El ajuste de precisión de los parámetros mencionados en los ejemplos es posible para el especialista en el caso individual sin problema, por ejemplo, mediante un diseño estático de ensayo según Box–Behnken, descrito en *Statistics for Experimenters*, Wiley–Interscience, John Wiley and Sons, Nueva York, 1978. Además, la invención se puede llevar a cabo en todo el ámbito reivindicado y no se limita a los ejemplos aquí mencionados.

### **Ejemplos**

#### **Descripción del método de ensayo para la comprobación del amarilleo:**

El amarilleo de los pigmentos se produce principalmente en presencia de antioxidantes fenólicos bajo radiación ultravioleta a altas temperaturas y elevada humedad del aire. Los tipos de polietileno (PE) especialmente ventajosos contienen BHT (2,6-di-tert-butil-4-hidroxi-tolueno) como antioxidante. Este antioxidante forma con  $\text{TiO}_2$  compuestos complejos amarillos. Las escamas pigmentadas de polietileno HD estabilizadas con BHT se exponen en el dispositivo de ensayo Suntest XLS (de la marca Atlas) a una radiación filtrada de xenón. Las alteraciones apreciables a simple vista se evalúan aplicando la escala de grises conforme a DIN EN 20105–A02. Se utilizan escamas moldeadas por inyección de Hostalen GA 7260 (PE–HD), que contienen un 1 % de porcentaje de masa del pigmento que se ha de examinar, y un 0,3% de BHT. Se añade BHT dosificado en forma de concentrado de color del 1% de butilhidroxitolueno (Merck Schuchardt) en Hostalen GA 7260. La cámara de ensayo se inunda con agua de modo que las escamas queden cubiertas de agua por completo.

Para el cotejo, las escamas se extraen brevemente del aparato, se secan y se evalúan visualmente. El cotejo se realiza bajo la lámpara de luz de día. Cotejo después de 250 h. La escala de valoración va de 5 (muy bien) a 1 (muy mal).

#### **Descripción del método de ensayo de estabilidad frente a la luz:**

Realmente no tiene sentido hablar de «estabilidad frente a la luz» de los pigmentos, puesto que habitualmente en la práctica no se utiliza ningún pigmento sin aglutinante (aglutinante, plástico o similares). Pero tan pronto como los pigmentos se utilizan junto con aglutinantes / plásticos, no se determina la estabilidad de los pigmentos, sino del

sistema en su conjunto (pigmento + aglutinante + coadyuvantes). Los datos sobre «estabilidad frente a la luz de los pigmentos» están por tanto siempre en función del sistema. La estabilidad de los pigmentos en el sentido antes mencionado se verifica en escamas de PE-HD moldeados por inyección de un espesor de 1,5 mm y con una concentración de pigmentos con tasa de masa 1. La irradiación con luz de las escamas de PE-HD se realiza en el Xenotest 150 S (marca Atlas, sistema de filtrado: «Exposición a la luz en el exterior» 1 filtro de UV + 6 filtros de IR) en comparación con la escala de azules (DIN EN ISO 105-B01). La evaluación de las alteraciones cromáticas de las superficies expuestas de las piezas moldeadas frente a las no expuestas se realiza según la escala de grises (DIN EN 20105-A02). La estabilidad frente a la luz se define aquí como el nivel de la escala de azules con el que aparece una alteración irreversible de 4 o más (esto es 3, 2...) tanto en el ángulo de Bragg (en observación prácticamente perpendicular) en vista exterior, como en vista interior. Las alteraciones que puedan observarse desde otras perspectivas de observación no se tienen en cuenta. La escala de valoración varía de 8 (muy bien) a 1 (muy mal).

#### Descripción del método de ensayo de la estabilidad a la intemperie

Las muestras se examinan para el ensayo de la intemperie en PMMA conforme a DIN 11341 durante 1000h. Las muestras están compuestas de plexiglás moldeado por inyección 7N con el 1% en peso de pigmento y se exponen a la intemperie sobre el Xenotest Beta+ (marca Atlas) conforme a DIN 11341 durante 1000h. La escala de valoración varía de 5 (muy bien) a 1 (muy mal).

#### Instrucción para el ensayo de fotoactividad

La prueba de fotoactividad permite caracterizar el efecto fotocatalítico de los pigmentos con contenido de  $\text{TiO}_2$  o de  $\text{TiO}_2$ . Como medio de ensayo sirve una mezcla de PVC que contiene sales de  $\text{Pb}^{2+}$  y monooleato de glicerina. Durante el ensayo se reducen iones de  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Pb}$  por efecto del  $\text{TiO}_2$  fotoactivo, lo que se observa macroscópicamente como engrisecimiento. La evaluación del engrisecimiento de las muestras se realiza con arreglo a la escala de grises DIN 54001 en un plazo de 2 h hasta el fin del ensayo (almacenamiento a temperatura ambiente). La escala de valoración varía de 5 (muy bien) a 1 (muy mal).

#### Ejemplo 1

Se suspenden 100 g de escamas de mica naturales de un tamaño de partícula de 10–60  $\mu\text{m}$  en 1l de agua y se calientan bajo agitación hasta 75°C. A la suspensión se añade una dosis de solución acuosa al 10 % en peso de 3,35 g de  $\text{SnCl}_4$  durante una hora, se mantiene el pH en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida y se continúa agitando durante 30 minutos más. Se añade una dosis de solución acuosa (solución al 30 % en peso) de 72 g de  $\text{TiCl}_4$  y el pH se mantiene en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida. En un plazo de 6 horas se añade la cantidad de solución necesaria para que el pigmento calcinado contenga un 30 % en peso de  $\text{TiO}_2$  y presente una interferencia blanca plateada. Después de haber añadido aprox. la mitad de la solución de  $\text{TiCl}_4$  se añade una dosis de solución acuosa de 9,5 g de  $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (solución de 2 % en peso) durante las 3 horas restantes, paralelamente a la solución de  $\text{TiCl}_4$ . Entonces se ajusta el pH a 7 con ácido clorhídrico diluido y en un plazo de una hora se añade una solución de 6,7 g de cloruro de cinc + 1,2 g al 37 % en peso de HCl + 80g de agua desionizada. En un plazo de 30 minutos se añaden 21 g de TEOS (tetraetoxisilano, 25 % en peso de la solución alcohólica), se agita 30 minutos más y entonces se ajusta el pH a pH 6 en un plazo de 60 minutos.

Se procesa la suspensión. El pigmento se separa por filtración, se lava, se seca, se calcina a 900°C y a continuación se escurre. El pigmento calcinado contiene un 30 % en peso de dióxido de titanio, un 1,2 % en peso de ZnO y, además del contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en la mica, un 3 % más en peso de óxido de aluminio, así como un 3 % más en peso de dióxido de silicio. El ejemplo 1 consiste en una plata de interferencia que normalmente presenta un espesor de capa de la capa de  $\text{TiO}_2$  de 50–60 nm por cada lado. El espesor de capa medido aquí del recubrimiento exterior según la invención asciende a aprox. 90 nm a cada lado del sustrato. Esto supone un aumento del espesor de capa del 50–80%.

#### Ejemplo 2

Se suspenden 100 g de escamas de mica naturales de un tamaño de partícula de 10–60  $\mu\text{m}$  en 1l de agua y se calientan bajo agitación hasta 75°C. A la suspensión se añade una dosis de solución acuosa al 10 % en peso de 3,35 g de  $\text{SnCl}_4$  durante una hora, se mantiene el pH en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida y se continúa agitando durante 30 minutos más. Se añade una dosis de solución acuosa (solución al 30 % en peso) de 72 g de  $\text{TiCl}_4$  y el pH se mantiene en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida. En un plazo de 6 horas se añade la cantidad de solución necesaria para que el pigmento calcinado contenga un 30 % en peso de  $\text{TiO}_2$  y presente una interferencia blanca plateada. Después de haberse añadido la dosis de solución de  $\text{TiCl}_4$  se agita durante 30 minutos más. Entonces se ajusta el pH a 7 con sosa cáustica diluida y en un plazo de una hora se añade una solución de 5 g de cloruro de cinc + 0.9 g al 37 % en peso de HCl + 60g de agua desionizada y se agita durante 30 minutos más. Entonces se añade una dosis de solución acuosa de 9,5 g de  $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (solución del 2 % en peso) durante 30 minutos. A continuación se agita durante 30 minutos. En un plazo de 30 minutos se añaden con un pH 7 28 g de TEOS (tetraetoxisilano, 25 % en peso de la solución alcohólica), se agita 30 minutos más y entonces se ajusta el pH a pH 6 en un plazo de 60 minutos.

Se procesa la suspensión. El pigmento se separa por filtración, se lava, se seca, se calcina a 900°C y a continuación se escurre. El pigmento calcinado contiene un 30 % en peso de dióxido de titanio, un 0,9 % en peso de ZnO y, además del contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en la mica, un 3 % más en peso de óxido de aluminio, así como un 4 % más en peso de dióxido de silicio. El ejemplo 2 consiste en una plata de interferencia que normalmente presenta un espesor de capa de

la capa de TiO<sub>2</sub> de 50–60 nm a cada lado. El espesor de capa medido aquí del recubrimiento exterior según la invención asciende a aprox. 90 nm a cada lado del sustrato. Esto supone un aumento del espesor de capa del 50–80%.

### Ejemplo 3

5 Se suspenden 100 g de escamas de mica naturales de un tamaño de partícula de 10–60 µm en 2l de agua y se calientan bajo agitación hasta 75°C. A la suspensión se añade una dosis de solución acuosa al 10 % en peso de 3,35 g de SnCl<sub>4</sub> durante una hora, se mantiene el pH en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida y se continúa agitando durante 30 minutos más. Se añade una dosis de solución acuosa (solución al 30 % en peso) de 72 g de TiCl<sub>4</sub> y el pH se mantiene en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida. En un plazo de 6 horas se añade la cantidad de solución necesaria para que el pigmento calcinado contenga un 30 % en peso de TiO<sub>2</sub> y presente una interferencia blanca plateada.

10 Después de haber añadido aproximadamente la mitad de la solución TiCl<sub>4</sub> se añaden 100 ml de una solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> (14,4 g de CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O + 12 ml de una solución al 30% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> llenada con agua hasta 100 ml) durante las 3 horas restantes paralelamente a la solución de TiCl<sub>4</sub>, y entonces se agita durante 30 minutos más. A continuación se ajusta el pH a 7 con sosa cáustica diluida y en un plazo de una hora se añade una solución de 5 g de cloruro de cinc + 0,9 g al 37 % en peso de HCl + 60g de agua desionizada y se agita durante 30 minutos más. En un plazo de 30 minutos se añaden con un pH 7 28 g de TEOS (tetraetoxisilano, 25 % en peso de la solución alcohólica), se agita 30 minutos más y entonces se ajusta el pH a pH 6 en un plazo de 60 minutos.

15 Se procesa la suspensión. El pigmento se separa por filtración, se lava, se seca, se calcina a 900°C y a continuación se escurre. El pigmento calcinado contiene un 30 % en peso de dióxido de titanio, un 0,9 % en peso de ZnO, 3 % en peso de óxido de calcio y, además del contenido en SiO<sub>2</sub> en la mica, un 4 % más en peso de dióxido de silicio. El ejemplo 3 consiste en una plata de interferencia que normalmente presenta un espesor de capa de la capa de TiO<sub>2</sub> de 50–60 nm a cada lado. El espesor de capa medido aquí del recubrimiento exterior según la invención asciende a aprox. 90 nm a cada lado del sustrato. Esto supone un aumento del espesor de capa del 50–80%.

### Ejemplo 4

25 Se suspenden 100 g de escamas de mica sintéticas de un tamaño de partícula de 10–40 µm en 2l de agua y se calientan bajo agitación hasta 75°C. A la suspensión se añade una dosis de solución acuosa al 10 % en peso de 3,35 g de SnCl<sub>4</sub> durante una hora, se mantiene el pH en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida y se continúa agitando durante 30 minutos más. Se añade una dosis de solución acuosa (solución al 30 % en peso) de aprox. 72 g de TiCl<sub>4</sub> y el pH se mantiene en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida. En un plazo de 6 horas se añade la cantidad de solución necesaria para que el pigmento calcinado contenga un 30 % en peso de TiO<sub>2</sub> y presente una interferencia blanca plateada.

30 Después de haber añadido aproximadamente la mitad de la solución TiCl<sub>4</sub> se añaden 100 ml de una solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> (14,4 g de CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O + 12 ml de una solución al 30% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> llenada con agua hasta 100 ml) durante las 3 horas restantes paralelamente a la solución de TiCl<sub>4</sub>.

A continuación se ajusta el pH a 5 con sosa cáustica diluida y en un plazo de una hora se añade una solución de 5 g de cloruro de cinc + 0,9 g al 37 % en peso de HCl + 60g de agua desionizada. En un plazo de 30 minutos se añaden con un pH 7 28 g de TEOS (tetraetoxisilano, 25 % en peso de la solución alcohólica), se agita 30 minutos más y entonces se ajusta el pH a pH 6 en un plazo de 60 minutos.

35 Se procesa la suspensión. El pigmento se separa por filtración, se lava, se seca, se calcina a 900°C y a continuación se escurre. El pigmento calcinado contiene un 30 % en peso de dióxido de titanio, un 0,9 % en peso de ZnO así como, además del contenido en CaO y SiO<sub>2</sub> en la mica, + 1,3% CaO + 4 % en peso de dióxido de silicio. El ejemplo 4 consiste en una plata de interferencia que normalmente presenta un espesor de capa de la capa de TiO<sub>2</sub> de 50–60 nm a cada lado. El espesor de capa medido aquí del recubrimiento exterior según la invención asciende a aprox. 90 nm a cada lado del sustrato. Esto supone un aumento del espesor de capa del 50–80%.

### Ejemplo 5

45 Se suspenden 100 g de escamas de SiO<sub>2</sub> de un tamaño de partícula de 10–40 µm en 2l de agua y se calientan bajo agitación hasta 75°C. A la suspensión se añade una dosis de solución acuosa al 10 % en peso de 3.35 g de SnCl<sub>4</sub> durante una hora, se mantiene el pH en 2.2 añadiendo sosa cáustica diluida y se continúa agitando durante 30 minutos más. Se añade una dosis de solución acuosa (solución al 30 % en peso) de 72 g de TiCl<sub>4</sub> y el pH se mantiene en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida. En un plazo de 6 horas se añade dosificadamente la cantidad de solución necesaria para que el pigmento calcinado contenga un 30 % en peso de TiO<sub>2</sub> y presente una interferencia blanca plateada.

50 Después de haberse añadido aproximadamente el 90% de la solución TiCl<sub>4</sub>, el pH se ajusta en 2,0 y la tasa de dosificación se aminora a la mitad. Entonces, paralelamente a la solución TiCl<sub>4</sub> se añade una dosis de solución de 28 g de TEOS (tetraetoxisilano, solución alcohólica del 12 % en peso) y se aporta una solución de 9,5 g AlCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O (solución del 1 % en peso) para las 1,2 horas restantes, y se agita durante 10 minutos más. A continuación se aporta una solución de 5 g de cloruro de cinc + 0,9 g de HCl del 37 % en peso + 60 g de agua desionizada y se agita durante 30 minutos.

55 Se procesa la suspensión. El pigmento se separa por filtración, se lava, se seca, se calcina a 900°C y a continuación se escurre. El pigmento calcinado contiene un 30 % en peso de dióxido de titanio, un 0,9 % en peso de ZnO, 3 % en peso de óxido de aluminio y, además del contenido en SiO<sub>2</sub> en la mica, un 4 % más en peso de dióxido de silicio. El

ejemplo 5 consiste en una plata de interferencia que normalmente presenta un espesor de capa de la capa de  $TiO_2$  de 50–60 nm a cada lado. El espesor de capa medido aquí del recubrimiento exterior según la invención asciende a aprox. 90 nm a cada lado del sustrato. Esto supone un aumento del espesor de capa del 50–80%.

#### Ejemplo 6 (referencia I)

- 5 Se suspenden 100 g de escamas de mica de un tamaño de partícula de 10–60  $\mu m$  en 1l de agua y se calientan bajo agitación hasta 75°C. A la suspensión se añade una dosis de solución acuosa al 10 % en peso de 3,35 g de  $SnCl_4$  durante una hora, se mantiene el pH en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida y se continúa agitando durante 30 minutos más. Se añade durante 6 horas una dosis de solución acuosa (solución al 30 % en peso) de 72 g de  $TiCl_4$  y el pH se mantiene en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida. A continuación se agita durante 30 minutos. Entonces se ajusta el pH con ácido clorhídrico diluido a pH 6.
- 10 Se procesa la suspensión. El pigmento se separa por filtración, se lava, se seca, se calcina a 900°C y a continuación se escurre. El pigmento calcinado contiene un 30 % en peso de dióxido de titanio. El ejemplo 6 consiste en una plata de interferencia que presenta un espesor de capa de la capa de  $TiO_2$  de aprox. 50 nm a cada lado.

#### Ejemplo 7 (referencia II)

- 15 Se suspenden 100 g de escamas de mica de un tamaño de partícula de 10–60  $\mu m$  en 1l de agua y se calientan bajo agitación hasta 75°C. A la suspensión se añade una dosis de solución acuosa al 10 % en peso de 3,35 g de  $SnCl_4$  durante una hora, se mantiene el pH en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida y se continúa agitando durante 30 minutos más. Se añade durante 6 horas una dosis de solución acuosa (solución al 30 % en peso) de 72g de  $TiCl_4$  y el pH se mantiene en 1,8 añadiendo sosa cáustica diluida. Después de haber la mitad de la solución de  $TiCl_4$  se añade una
- 20 dosis de solución acuosa de 9,5 g de  $AlCl_3 \times 6H_2O$  durante las 3 horas restantes, paralelamente a la solución de  $TiCl_4$ . A continuación se agita durante 30 minutos. Entonces se ajusta el pH con ácido clorhídrico diluido a pH 6. Se procesa la suspensión. El pigmento se separa por filtración, se lava, se seca, se calcina a 900°C y a continuación se escurre. El pigmento calcinado contiene un 30 % en peso de dióxido de titanio. El ejemplo 7 consiste en una plata de interferencia que presenta un espesor de capa de la capa de  $TiO_2$  de aprox. 50 nm a cada lado.

- 25 Los resultados de los ensayos aparecen indicados en la tabla 1. Los pigmentos de los ejemplos 1 y 2 conforme a la invención muestran una estabilidad notablemente mejor y una porosidad menor que un pigmento correspondiente al estado actual de desarrollo tecnológico. Además, la superficie BET (medida con arreglo a DIN ISO 9277: 2003–05) está reducida en el ejemplo 1 en torno al 63% y en el ejemplo 2 al 69% en comparación con la referencia I (ejemplo 6).

- 30 Tabla 1: Ejemplos de micras del tamaño de partícula 10–60  $\mu m$  y 10–40  $\mu m$

Ejemplo	BET (calcinación a 900°C)	Estabilidad frente a la luz	Fotoactividad	Amarilleo
Referencia I	6,5 m <sup>2</sup> /g	6	2–1	1
Referencia II	4,2 m <sup>2</sup> /g	6–7	2–1	1
1	2,4	8	4	3
2	2,0	8	3	4
3	2,3	8	3	4
4	3,0	8	3	4

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Pigmentos de efecto sobre la base de sustratos sin recubrir y en forma de escama, o de sustratos recubiertos de uno o varios óxidos metálicos y en forma de escama caracterizados por incluir un recubrimiento exterior calcinado con contenido de ácido metálico, que consta de a)  $\text{TiO}_2$  y b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y/o  $\text{CaO}$ , y c)  $\text{SiO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$  y/o e) al menos un óxido mixto de los elementos mencionados entre a) y d), siendo que los pigmentos de efecto presentan un recubrimiento exterior con un espesor mayor que el físico y teóricamente necesario para lograr el color de interferencia y el espesor del recubrimiento exterior asciende a  $\geq 20\%$  más que el espesor físico de capa del color de interferencia.
- 10 2. Pigmentos de efecto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** el recubrimiento exterior se compone de a)  $\text{TiO}_2$  y b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y/o  $\text{CaO}$ , y c)  $\text{SiO}_2$  y d)  $\text{ZnO}$  y/o al menos un óxido mixto de estos elementos, y el recubrimiento contiene preferentemente los óxidos y/u óxidos mixtos de Al, Mg, Ca, Si y Zn sobre todo en la zona exterior.
- 15 3. Pigmentos de efecto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizados porque** el recubrimiento exterior se compone de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  y/o al menos un óxido mixto de estos elementos, y el recubrimiento contiene preferentemente los óxidos y/u óxidos mixtos de Al, Si y Zn sobre todo en la zona exterior.
- 20 4. Pigmentos de efecto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 3, **caracterizados por** contener en el recubrimiento exterior  $\geq 20\%$  en peso de  $\text{TiO}_2$ ,  $\geq 0,5\%$  en peso de  $\text{ZnO}$ ,  $\geq 0,1\%$  en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\geq 1,5\%$  en peso de  $\text{SiO}_2$ , donde los porcentajes en peso están en relación con el peso total del pigmento calcinado.
- 25 5. Pigmentos de efecto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 4, **caracterizados por** tener una superficie específica reducida un 30 – 80 % en comparación con la superficie específica de un pigmento que contiene una capa de  $\text{TiO}_2$  calcinado como capa exterior.
- 30 6. Pigmentos de efecto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 5, **caracterizados porque** los sustratos en forma de escamas elegidos son de escamas de mica sintética o natural, escamas de vidrio, escamas de  $\text{SiO}_2$  y escamas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en especial de escamas de mica sintética o natural.
- 35 7. Pigmentos de efecto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 6, **caracterizados porque** los sustratos en forma de escama están recubiertos con óxidos y/u oxihidratos de aluminio, silicio, hierro, estaño y titanio, en especial con dióxido de titanio en sus modificaciones de rutilo o de anatasa, y con las mezclas de estos compuestos.
- 40 8. Pigmentos de efecto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 7, **caracterizados porque** el recubrimiento exterior del pigmento calcinado tiene un espesor de  $\geq 50$  nm.
- 45 9. Pigmentos de efecto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de 1 a 8, **caracterizados porque** el espesor del recubrimiento exterior asciende a un  $\geq 40\%$  más que el espesor físico de capa del correspondiente color de interferencia.
- 50 10. Procedimiento para la elaboración de pigmentos de efecto según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 9, **caracterizado porque** a) mediante un procedimiento químico húmedo se recubren de óxidos, hidróxidos y/u oxihidratos de Ti y Zn y Al, Mg y/o Ca, y Si sustratos sin recubrir en forma de escamas o sustratos en forma de escamas recubiertos con uno o varios óxidos metálicos, y b) los sustratos en forma de escamas recubiertos de este modo se procesan y a continuación se calcinan.
- 55 11. Procedimiento según la reclamación 10, **caracterizado porque** los sustratos se suspenden en una solución acuosa, se añaden soluciones salinas de Ti, Si, Zn y Al, o resp. Al, Mg y/o Ca con un pH adecuado para la hidrólisis de las sales, y donde se elige un pH que respectivamente los óxidos metálicos o hidróxidos o oxihidratos se depositan sobre los sustratos.
- 60 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 10 a 11, **caracterizados porque** las soluciones salinas de Ti y las de Al, o resp. de Al, Mg y/o Ca, se añaden dosificadamente al mismo tiempo, pudiéndose añadir una parte de la solución salina de Ti también al principio sola.
13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 10 a 12, **caracterizado porque** se añaden primero la solución salina de Zn, después la solución salina de Al y después la solución salina de Si.
- 60 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 10 a 13, **caracterizado porque** la adición de las soluciones salinas de Si y de Al se realiza al mismo tiempo.

15. Pigmentos de efectos elaborados siguiendo un procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 10 a 14.

5 16. Aplicación de los pigmentos de efecto según una o varias de las reivindicaciones de 10 a 9 en pinturas, barnices, esmaltes de automoción, barnices en polvo, tintas de impresión, tintas de impresión de seguridad, plásticos, materiales cerámicos, vidrios, papel, en recubrimientos de papel, en tóner para procedimientos electrofotográficos de impresión, en semillas, en plásticos de invernadero y lonas para carpas, como absorbente en la soldadura láser de plásticos, formulaciones cosméticas, para la elaboración de empastes de pigmentos con agua, disolventes orgánicos y/o acuosos, para la elaboración de preparaciones de pigmentos y preparados secos.

10