

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 107**

51 Int. Cl.:

<b>C09C 1/00</b>	(2006.01)	<b>B01J 37/03</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/06</b>	(2006.01)	<b>C09C 1/30</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/08</b>	(2006.01)	<b>C09C 3/06</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/06</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/10</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/14</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/08</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2013 PCT/EP2013/073048**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO2014072287**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2013 E 13788952 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2917286**

54 Título: **Pigmento con actividad fotocatalítica, procedimiento para su fabricación y agente de recubrimiento**

30 Prioridad:

**06.11.2012 EP 12191492**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.06.2017**

73 Titular/es:

**ECKART GMBH (100.0%)  
Güntersthal 4  
91235 Hartenstein, DE**

72 Inventor/es:

**GRÜNER, MICHAEL y  
KAUPP, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

ES 2 619 107 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Pigmento con actividad fotocatalítica, procedimiento para su fabricación y agente de recubrimiento

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a pigmentos con actividad fotocatalítica, procedimientos para su fabricación y agente de recubrimiento.
- [0002]** Auto-limpieza fotocatalítica designa una propiedad de superficies que se recubrieron, por ejemplo, con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Materiales orgánicos en la superficie se descomponen por irradiación con  
10 luz (solar). Las superficies permanecen limpias y tienen una acción antimicrobiana.
- [0003]** El principio del efecto fotocatalítico se basa en las propiedades semiconductoras del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Al incidir la luz, ésta genera pares de huecos de electrones, siempre que la energía de los fotones sea mayor que la separación energética E<sub>g</sub> (efecto fotoeléctrico interno).  
15 Los electrones o huecos pueden difundir en el dióxido de titanio sobre la superficie y generar radicales allí que conducen a la descomposición de sustancias orgánicas. Especialmente, los huecos tienen una alta acción oxidante, por ejemplo, de esta manera pueden formarse incluso radicales OH a partir del agua. Las sustancias orgánicas son descompuestas por los radicales formados; en muchos casos los productos finales son CO<sub>2</sub> y agua.
- 20 **[0004]** Como campos de aplicación de este efecto fotocatalítico se han descrito hasta la fecha superficies autolimpiantes, por ejemplo, en retrovisores de vehículos a motor, azulejos autolimpiantes o de acción antimicrobiana, así como pinturas de dispersión fotocatalíticamente activas, adoquines, baldosas, hormigón visto, tejas, papeles, así como tratamiento de agua y purificación de aire.
- 25 **[0005]** En el estado de la técnica se describen para la fotocatalisis principalmente partículas de TiO<sub>2</sub> de distinta finura y especialmente nanopartículas basadas en una base de anatasa-TiO<sub>2</sub>. Por otra parte, también se mencionan pigmentos perlescentes cubiertos con TiO<sub>2</sub> (anatasa). El documento WO 2008/034510 A2 se refiere a un recubrimiento fotocatalíticamente activo para superficies que contiene pigmentos de interferencia habituales en el comercio como material fotocatalíticamente activo.  
30
- [0006]** Si se utilizan nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como material fotocatalíticamente activo, tampoco deben subestimarse los posibles riesgos que las acompañan para los fabricantes y usuarios. Se sabe que el dióxido de titanio en nanopartículas puede ser absorbido tanto por los pulmones como también por la piel o el tubo digestivo de los seres humanos y allí puede conducir a acumulaciones. En la aplicación, especialmente sobre las superficies  
35 externas de componentes de cualquier tipo, tampoco debe excluirse la transferencia de cantidades considerables de nanopartículas al agua subterránea.
- [0007]** En el uso de partículas de TiO<sub>2</sub> o nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pueden producirse fenómenos de color no deseados, por ejemplo, opacidad, dispersión o blanqueamiento.  
40 En el uso de pigmentos perlescentes habituales en el comercio se observa además muy frecuentemente un efecto de brillo significativo. Pigmentos perlescentes habituales en el comercio generan igualmente, en función de la proporción de TiO<sub>2</sub> del recubrimiento, un efecto de color, los llamados colores de interferencia.
- [0008]** Una desventaja significativa de las partículas de TiO<sub>2</sub> está representada por el problema de que la  
45 fotoactividad prevista y la tendencia a la formación de radicales del dióxido de titanio de la que va acompañada no puede distinguir entre "amigo" y "enemigo". Las partículas de TiO<sub>2</sub> no pueden diferenciar si los componentes orgánicos en su entorno deben ser ahora descompuestos o mantenidos. Es decir, como regla, también se descomponen por radicales sistemas de aglutinantes orgánicos, que son considerados como matriz o soporte para partículas de TiO<sub>2</sub> fotocatalíticamente activas. Este efecto es naturalmente no deseado, ya que entonces una acción  
50 conseguible solo estaría disponible a corto plazo. Por tanto, la mayoría de los recubrimientos con actividad fotocatalítica están actualmente limitados a matrices de aglutinante inorgánicas insensibles, o solo efectivas durante un corto periodo de tiempo. Macroscópicamente, esto se expresa, por ejemplo, en un fuerte entizado y hace que el uso de aglutinantes orgánicos sea actualmente casi imposible.
- 55 **[0009]** El documento DE 10 2006 044 076 A1 da a conocer un recubrimiento fotocatalíticamente activo. El documento US 2010/0322981 A1 da a conocer pigmentos con tonalidad de color fuerte. El documento WO 2011/095447 A2 da a conocer pigmentos con efectos de brillo fuertes. El objetivo de la presente invención es la provisión de un pigmento con actividad fotocatalítica que pueda utilizarse universalmente en todos los sistemas de aplicación usuales, también en los sistemas de aglutinantes orgánicos.

Especialmente, el sistema de aglutinantes orgánicos, que contiene el novedoso pigmento con actividad fotocatalítica, también deberá ser resistente durante un largo periodo de tiempo sin experimentar una descomposición perjudicial significativa, y especialmente sin que se desprenda dicha película de aglutinante y/o el pigmento con actividad fotocatalítica de las superficies recubiertas debido a una degradación del aglutinante, y por tanto se vuelva inactivo el recubrimiento fotocatalíticamente activo.

- 5
- 10 **[0010]** Además, los pigmentos con actividad fotocatalítica deberán ser, a ser posible, no visibles en apariencia, de manera que no tenga lugar ninguna influencia o solo una pequeña influencia sobre las superficies recubiertas.
- 15 **[0011]** En cuanto a prevenir los riesgos para la salud y seguridad para los fabricantes, manipuladores y usuarios, los pigmentos con actividad fotocatalítica no deberán ser nanoparticulados.
- 15 **[0012]** El objetivo se alcanzó proporcionando pigmentos con sustrato no metálico según la reivindicación 1.
- 15 **[0013]** Variantes preferidas se especifican en las reivindicaciones dependientes 2 a 14.
- 20 **[0014]** Además, el objetivo se alcanzó proporcionando un procedimiento para fabricar los pigmentos según la invención, donde el procedimiento comprende las siguientes etapas
- 20 (a) Recubrir un sustrato no metálico con por lo menos una capa de barrera,  
(b) Recubrir el sustrato no metálico provisto con por lo menos una capa de barrera con por lo menos una capa fotocatalíticamente activa.
- 25 **[0015]** Además, el objetivo se alcanza mediante el uso de los pigmentos según la invención en un agente de recubrimiento, preferiblemente un barniz o una pintura. Los pigmentos según la invención son adecuados, por consiguiente, para uso según la invención en un agente de recubrimiento como, por ejemplo, un barniz, especialmente un barniz protector de la madera, una pintura o un esmalte.
- 30 **[0016]** Por el término "pigmentos" o "pigmento" se entiende según la invención varios pigmentos.
- [0017]** Por el término "que absorbe selectivamente luz" se entiende según la invención que la absorción no se realiza a lo largo del espectro de luz completo o el espectro de longitudes de onda, sino que solamente se absorbe una parte del espectro. Por ejemplo, por "que absorbe selectivamente luz" según una variante de la invención se entiende que solo se absorbe luz UV. La luz selectivamente absorbida induce según la invención preferiblemente la actividad fotocatalítica de la capa fotocatalíticamente activa.
- 35 **[0018]** Es un objeto de la invención preferiblemente un barniz, especialmente un barniz protector de la madera, que comprenda los pigmentos según la invención.
- 40 **[0019]** Los sustratos no metálicos de los pigmentos según la invención son preferiblemente transparentes, es decir, permeables a la luz visible, así como preferiblemente en gran medida libres de componentes colorantes que puedan reducir la luminosidad  $L^*$  y/o modificar un tono de color.
- 45 **[0020]** El contenido de hierro o los compuestos de hierro de los sustratos no metálicos, calculado como hierro elemental, se encuentra preferiblemente a menos del 1,50 % en peso, preferiblemente en un intervalo del 0,01 % en peso al 0,74 % en peso, más preferiblemente en un intervalo del 0,03 % en peso al 0,36 % en peso, y con especial preferencia en un intervalo del 0,01 % en peso al 0,18 % en peso, respectivamente referido al peso total del sustrato.
- 50 **[0021]** El contenido de hierro de los sustratos no metálicos se determina preferiblemente mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA). Para esto, los sustratos se mezclan con tetraborato de litio, se funden en atmósfera oxidante y se miden como tabletas de vidrio homogéneas. Como instrumento de medición se usa el instrumento Advantix ARL, empresa Thermo Scientific.
- 55 **[0022]** Los sustratos no metálicos pueden estar presentes en forma de plaquitas o forma esférica, se prefieren los sustratos no metálicos en forma de plaquitas.
- [0023]** Los sustratos no metálicos en forma de plaquitas pueden seleccionarse del grupo constituido por plaquitas de mica natural, plaquitas de mica sintética, plaquitas de vidrio, plaquitas de óxido de aluminio, plaquitas

de dióxido de silicio y sus mezclas. Los sustratos no metálicos en forma de plaquitas se seleccionan preferiblemente del grupo constituido por plaquitas de mica natural, plaquitas de mica sintética, plaquitas de vidrio y sus mezclas. Los sustratos no metálicos en forma de plaquitas se seleccionan preferiblemente especialmente del grupo constituido por plaquitas de mica sintética, plaquitas de vidrio y sus mezclas. Se prefieren muy especialmente como  
5 sustratos plaquitas de mica sintética.

**[0024]** Si se utilizan plaquitas de mica sintética como sustrato, entonces se trata en el marco de esta invención preferiblemente de fluorlogopita de fórmula general  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ . En una forma de realización preferida se utilizan plaquitas de mica sintética que según análisis de fluorescencia de rayos X contienen dióxido de silicio en una  
10 proporción de un intervalo del 38 al 46 % en peso, óxido de aluminio de un intervalo del 10 al 14 % en peso, óxido de potasio de un intervalo del 9 al 13 % en peso, óxido de sodio de un intervalo del 0 al 13 % en peso, óxido de hierro (III) de un intervalo del 0,01 al 0,25 % en peso, óxido de magnesio de un intervalo del 26 al 34 % en peso, preferiblemente de un intervalo del 10 al 30 % en peso, con especial preferencia de un intervalo del 13 al 27 % en peso, de manera muy especialmente preferida de un intervalo del 17 al 23 % en peso, óxido de manganeso (II) de  
15 un intervalo del 0 al 0,05 % en peso, respectivamente referido al peso total de las plaquitas de mica sintética.

**[0025]** El contenido de iones colorantes de, por ejemplo, iones níquel, cromo, cobre, manganeso y/o antimonio, calculado respectivamente como metal elemental, se encuentra en las plaquitas de mica sintética respectivamente preferiblemente en menos de 15 ppm, más preferiblemente respectivamente en menos de 10 ppm,  
20 respectivamente referido al peso total del sustrato.

**[0026]** Si se utilizan plaquitas de vidrio como sustrato, éste puede presentar preferiblemente una composición que se corresponde con vidrio A, C, ECR, LAG, Duran, de cuarzo, E, así como vidrio óptico, vidrio de ventanas o vidrio de laboratorio.  
25

**[0027]** El índice de refracción de las escamas de vidrio se encuentra en un intervalo de 1,3 a 2,9, preferiblemente en un intervalo de 1,35 a 2,3, y con especial preferencia en un intervalo de 1,4 a 1,8. Las plaquitas de vidrio presentan preferiblemente la composición reivindicada en el documento EP 1 980 594 B1. Pueden fabricarse según el procedimiento descrito en los documentos EP 0 289 240 B1, WO 2004/056716 A1 y WO  
30 2005/063637 A1.

**[0028]** El tamaño medio de partícula  $D_{50}$  de los sustratos no metálicos en forma de plaquitas se encuentra preferiblemente en un intervalo de 2 a 65  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia en un intervalo de 3 a 50  $\mu\text{m}$ , y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 5 a 40  $\mu\text{m}$ .  
35

**[0029]** El espesor medio  $h_{50}$  del sustrato no metálico en forma de plaquitas se encuentra en  $\leq 5 \mu\text{m}$ , preferiblemente en un intervalo de 50 a 5000 nm, más preferiblemente de 50 a 1500 nm, con especial preferencia en un intervalo de 80 a 1300 nm, más preferiblemente en un intervalo de 95 a 1200 nm, todavía más preferiblemente de 100 a 1000 nm, todavía más preferiblemente de 150 a 750 nm.  
40

**[0030]** Si se utilizan plaquitas de mica sintética como sustrato no metálico en forma de plaquitas, entonces su espesor medio  $h_{50}$  se encuentra preferiblemente en un intervalo de 60 a 1200 nm, más preferiblemente en un intervalo de 80 a 990 nm, con especial preferencia en un intervalo de 90 a 600 nm, y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 95 a 400 nm.  
45

**[0031]** Si se utilizan plaquitas de vidrio como sustrato no metálico en forma de plaquitas, entonces su espesor medio  $h_{50}$  se encuentra preferiblemente en un intervalo de 50 a 5000 nm, más preferiblemente en un intervalo de 100 a 2500 nm, y con especial preferencia en un intervalo de 800 a 1300 nm. Ventajas adicionales ofrecen plaquitas de vidrio más delgadas. Sustratos más delgados conducen a un espesor de capa total más bajo que los pigmentos según la invención. Entonces también se prefieren plaquitas de vidrio, cuyo espesor medio  $h_{50}$  se encuentra en un  
50 intervalo de 70 nm a 700 nm, más preferiblemente en un intervalo de 120 nm a 600 nm, con especial preferencia en un intervalo de 170 nm a 500 nm, y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 200 nm a 400 nm.

**[0032]** Si se recubren sustratos no metálicos en forma de plaquitas por debajo de un espesor medio  $h_{50}$  de 50 nm con, por ejemplo, óxidos metálicos de alto índice de refracción, entonces se obtienen pigmentos extremadamente sensibles a la rotura que pueden romperse incluso al incorporarse en un medio de aplicación, que a su vez causa una reducción significativa del brillo. Además, los tiempos de recubrimiento de estos sustratos delgados con, por ejemplo óxidos metálicos de alto índice de refracción, son muy largos debido a las altas superficies específicas, es decir, la superficie por peso unitario de pigmento, de estos sustratos en forma de  
55

- plaquitas, por lo que se producen altos costes de fabricación. Por encima de un espesor de sustrato medio  $h_{50}$  de 5000 nm disminuye claramente la relación de aspecto, es decir, la relación del diámetro con respecto al espesor, de los pigmentos. Junto con esto también disminuye significativamente el número de pigmentos por gramo de peso de pigmento. Esto está asociado a una opacidad específica peor, es decir, la superficie cubierta por unidad de peso del pigmento según la invención, así como a una orientación plana-paralela más baja de los pigmentos, es decir, orientación de la superficie del pigmento en forma de plaquitas esencialmente paralela a la superficie de la base que va a recubrirse, en un medio de aplicación. Como resultado, una actividad fotocatalítica solo tendría acción parcial dentro de un recubrimiento cerrado, que se expresa en una auto-limpieza no uniforme e insuficiente de la superficie.
- 10 **[0033]** El espesor medio  $h_{50}$  del sustrato no metálico en forma de plaquitas se determina mediante imágenes de secciones transversales pulidas de microscopio electrónico de barrido de los pigmentos según la invención. La sección transversal pulida de una película de barniz endurecida en la que los pigmentos según la invención están alineados paralelos a la base se examina con un microscopio electrónica de barrido, preferiblemente el instrumento Supra 35, empresa Zeiss, donde se determina el espesor del sustrato no metálico en forma de plaquitas de al menos 15 100 pigmentos y a continuación se promedia estadísticamente.
- [0034]** Los sustratos no metálicos esféricos se eligen preferiblemente del grupo constituido por esferas de  $\text{SiO}_2$ , esferas de vidrio, esferas huecas de vidrio como, por ejemplo, Hollow Glass Microspheres (por ejemplo, silicato de sodio, CAS N.º 1344-09-8, borato de sodio, CAS N.º 7775-19-1, dióxido de silicio amorfo, CAS N.º 7631-86-9; 20 empresa Cospheric) o microesferas huecas de vidrio S32, empresa 3M, esferas de PMMA, esferas de PE (PE: polietileno) y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente esferas huecas de vidrio.
- [0035]** El tamaño medio de partícula  $D_{50}$  de los sustratos no metálicos esféricos se encuentra preferiblemente en un intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente en un intervalo de 15 a 75  $\mu\text{m}$ , y con especial preferencia en un 25 intervalo de 25 a 65  $\mu\text{m}$ .
- [0036]** La densidad promedio de los sustratos no metálicos esféricos se encuentra en un intervalo de 0,08 a 1,0  $\text{g/cm}^3$ , preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 0,75  $\text{g/cm}^3$ . A este respecto, la densidad se determina mediante un picnómetro de gas como, por ejemplo, mediante un pentapicnómetro 5200et de la empresa Quantachrome. 30
- [0037]** El tamaño medio de partícula  $D_{50}$  de los pigmentos en forma de plaquitas según la invención se encuentra preferiblemente en un intervalo de 2 a 65  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente en un intervalo de 3 a 50  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia en un intervalo de 4 a 45  $\mu\text{m}$ , y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 5 a 35 39  $\mu\text{m}$ .
- [0038]** El tamaño medio de partícula  $D_{50}$  de los pigmentos esféricos según la invención se encuentra preferiblemente en un intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente en un intervalo de 15 a 75  $\mu\text{m}$ , y con especial preferencia en un intervalo de 19 a 45  $\mu\text{m}$ .
- 40 **[0039]** El tamaño medio de partícula  $D_{50}$  de los sustratos no metálicos en forma de plaquitas, de los sustratos no metálicos esféricos, así como de los pigmentos según la invención, representa la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaño promediada en el volumen, como se obtiene por procedimientos de difracción de láser, y especifica que el 50 % de los sustratos o pigmentos presentan un diámetro que es igual o inferior al valor respectivamente especificado. Se determina con un instrumento de la empresa Malvern (instrumento: 45 MALVERN Mastersizer 2000) según instrucciones del fabricante. La evaluación de las señales de luz dispersa se realiza a este respecto según el método de Fraunhofer.
- [0040]** El tamaño medio de partícula  $D_{50}$  de los sustratos sin recubrir y de los sustratos recubiertos se diferencia solo insignificativamente. El recubrimiento, por lo tanto, no contribuye esencialmente al tamaño de 50 partícula medio.
- [0041]** Según la invención, la capa de barrera presenta o está constituida por óxido metálico, hidróxido metálico y/u óxido metálico hidratado, donde el metal se selecciona del grupo que está constituido por cerio, cinc y mezclas de los mismos. 55
- [0042]** Para la fabricación de los pigmentos según la invención, el sustrato no metálico se recubre, por lo tanto, con una capa de barrera hecha de o con óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de cerio y/o cinc.

**[0043]** En una forma de realización preferida, esta capa de barrera comprende o está constituida por óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de cerio.

**[0044]** En otra forma de realización, la capa de barrera comprende o está constituida por óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de cinc o por óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de cerio y cinc. En el último caso, los óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de o hechos de cerio y cinc pueden estar presentes como capa mixta o como dos capas separadas entre sí dentro de

**[0045]** la capa de barrera. Si la capa de óxido, hidróxido metálico y/o de óxido metálico hidratado de o hecha de cerio y cinc están presentes separadas entre sí, entonces se aplica preferiblemente inicialmente una capa de óxido, hidróxido metálico y/u óxido metálico hidratado de cinc y a continuación una capa de óxido, hidróxido metálico y/u óxido metálico hidratado de cerio sobre el sustrato que va a recubrirse.

**[0046]** Según una variante preferida de la invención, la capa de barrera presenta una proporción en peso de un intervalo del 0,1 a menos del 5 % en peso, referido al peso total de los pigmentos.

**[0047]** El contenido total de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de o hechos de cerio y/o cinc se encuentra preferiblemente en un intervalo del 0,1 a menos del 5 % en peso, más preferiblemente en < 3 % en peso, todavía más preferiblemente en un intervalo del 0,1 al 2,5 % en peso, con especial preferencia en un intervalo del 0,2 al 2,0 % en peso y de manera muy especialmente preferida en un intervalo del 0,3 al 1,5 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento según la invención.

**[0048]** Según otra forma de realización preferida de la invención, entre la por lo menos una capa de barrera y la por lo menos una capa fotocatalíticamente activa está dispuesta por lo menos otra capa inorgánica. Ésta por lo menos otra capa inorgánica es preferiblemente fotocatalíticamente inactiva. Se prefiere que la por lo menos otra capa inorgánica presente una proporción en peso de un intervalo del 0,1 a menos del 10 % en peso, preferiblemente de un intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con especial preferencia de un intervalo del 0,2 al 5,0 % en peso y de manera muy especialmente preferida de un intervalo del 0,3 al 3,0 % en peso, respectivamente referido al peso total de los pigmentos.

**[0049]** Sobre la capa de barrera con o hecha de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de cerio y/o cinc, en otra forma de realización de la invención, se aplica preferiblemente una segunda capa de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) preferiblemente fotocatalíticamente inactivo(s), preferiblemente con o hecha de silicio, circonio, estaño y/o aluminio. El contenido total de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de esta segunda capa se encuentra preferiblemente en < 10 % en peso, preferiblemente en un intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con especial preferencia en un intervalo del 0,2 al 5,0 % en peso, y de manera muy especialmente preferida en un intervalo del 0,3 al 3,0 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento según la invención.

**[0050]** En una forma de realización preferida, la segunda capa de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) comprende o está constituida por silicio y/o estaño, de manera muy especialmente preferida por óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de silicio.

**[0051]** Según otra forma de realización preferida de la invención, la por lo menos una capa fotocatalíticamente activa es la capa inorgánica más externa. En el caso de la capa inorgánica más externa se trata, por lo tanto, de la capa inorgánica exterior de los pigmentos según la invención.

**[0052]** Esta capa inorgánica fotocatalíticamente activa exterior con o hecha de óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado puede estar modificada en la superficie de forma organo-química. Mediante la modificación superficial organo-química puede ser posible, por ejemplo, un enlace químico, por ejemplo con formación de enlaces covalentes, a una matriz de aglutinante que rodea los pigmentos. Mediante la modificación superficial organo-química también puede influirse y ajustarse el comportamiento de pelliculación de los pigmentos según la invención, especialmente en forma de plaquitas.

**[0053]** La proporción de la capa fotocatalíticamente activa se encuentra preferiblemente en un intervalo del 2 a menos del 30 % en peso, preferiblemente en un intervalo del 3 al 28 % en peso, con especial preferencia en un intervalo del 4 al 26 % en peso, y de manera muy especialmente preferida en un intervalo del 5 al 23 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento según la invención.

**[0054]** Según otra forma de realización preferida de la invención, la capa fotocatalíticamente activa se selecciona del grupo que está constituido por óxido de titanio, hidróxido de titanio, óxido de titanio hidratado y mezclas de los mismos.

5 **[0055]** Sobre la segunda capa, preferiblemente con o hecha de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de silicio, circonio, estaño y/o aluminio, se aplica preferiblemente una tercera capa de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) hecha de o con titanio.

10 **[0056]** El contenido de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de titanio se encuentra preferiblemente en un intervalo del 2 a < 30 % en peso, preferiblemente en un intervalo del 3 al 28 % en peso, con especial preferencia en un intervalo del 4 al 26 % en peso, y de manera muy especialmente preferida en un intervalo del 5 al 23 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento según la invención.

15 **[0057]** El contenido o la proporción de la capa fotocatalíticamente activa con o hecha de óxidos(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) fotocatalíticamente activo(s) de titanio se elige según la invención tan bajo que los pigmentos según la invención sean tanto acromáticos como que no presenten ningún color de interferencia plateado.

20 **[0058]** Una medida de la acromaticidad es el valor de croma.

**[0059]** El croma de los pigmentos según la invención se encuentra preferiblemente a  $C^* \leq 15$ , preferiblemente en un intervalo de  $C^* = 0$  a 13 y con especial preferencia en un intervalo de  $C^* = 0,1$  a 11.

25 **[0060]** Los valores de croma se miden con un espectrofotómetro CM700d, empresa Konika Minolta, con iluminante normalizado D65 en modo SCE mediante aplicaciones de barniz sobre tablas de opacidad negras-blancas (tabla 2853 de Byko, empresa Byk Gardner). Para esto, se agita 6 % en peso del pigmento respectivo, referido al peso total del barniz, en un barniz de nitrocelulosa convencional (barniz mixto de bronce Dr. Renger Erco 2615e; empresa Morton). A este respecto, se proporciona el pigmento y a continuación se dispersa con un pincel en el barniz. El barniz acabado se aplica con un espesor de película seca de 100  $\mu\text{m}$  a las tablas de opacidad negras-blancas en un instrumento de extracción de rasqueta. Las aplicaciones de barniz se miden para la determinación de los valores tricromáticos sobre la base negra de las tablas de opacidad, donde los valores tricromáticos representan la diferencia de los valores medidos de la tabla de opacidad barnizada y la tabla de opacidad sin barnizar.

35 **[0061]** El contenido de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) fotocatalíticamente activo(s) de titanio depende de la superficie específica del pigmento según la invención. Cuanto mayor sea la superficie específica del pigmento que va a recubrirse, mayor es la cantidad necesaria de producto de partida para el recubrimiento con óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) fotocatalíticamente activo(s) de titanio.

40 **[0062]** En función de la superficie específica del pigmento basado en un sustrato en forma de plaquitas, el contenido de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) fotocatalíticamente activo(s) de titanio (contenido de titanio), es decir, contenido de titanio/superficie específica [% en peso  $\cdot$   $\text{g}/\text{m}^2$ ], se encuentra preferiblemente en < 1,0, con especial preferencia en un intervalo de 0,1 a 0,9 y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 0,2 a 0,7.

45 **[0063]** En función de la superficie específica del pigmento basado en un sustrato esférico, el contenido de óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) fotocatalíticamente activo(s) de titanio (contenido de titanio), es decir, contenido de titanio/superficie específica [% en peso  $\cdot$   $\text{g}/\text{m}^2$ ], se encuentra preferiblemente en < 3,0, con especial preferencia en un intervalo de 0,1 a 2,5, y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 0,2 a 2,2.

50 **[0064]** El espesor medio de capa de la capa fotocatalíticamente activa con o hecha de óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado se encuentra, independientemente de si el sustrato no metálico está presente en forma de plaquitas o es esférico, en  $\leq 40$  nm, con especial preferencia en un intervalo de 5 a 36 nm, más preferiblemente en un intervalo de 7 a 32 nm, y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 10 a 30 nm. El espesor medio de capa de la capa fotocatalíticamente activa con o hecha de óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado se determina mediante imágenes de secciones transversales pulidas de microscopio electrónica de barrido de los pigmentos según la invención. Para esto se examina una sección transversal pulida de una resina endurecida en la que los pigmentos están alineados paralelos a la base,

bajo el microscopio electrónico de barrido, y se mide el espesor de capa de la capa fotocatalíticamente activa con o hecha de óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado de al menos 100 pigmentos. Para obtener el espesor de capa medio, se forma el valor medio a partir de estos valores medidos.

5 **[0065]** Según la invención, el pigmento según la invención presenta un recubrimiento fotocatalíticamente activo hecho de o con óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado.

**[0066]** En una forma de realización con especial preferencia, el pigmento según la invención no se calcina después de realizarse el recubrimiento y dado el caso realizarse la modificación superficial, sino que solo se seca a  
10 una temperatura de  $\leq 200$  °C. Debido al secado en este intervalo de temperatura, el dióxido de titanio presente no cristaliza ni en la modificación de anatasa ni en la modificación de rutilo, sino que está preferiblemente presente en forma amorfa. Los análisis de difracción de rayos no presentan casi reflejo típico para capas correspondientemente cristalinas a, por ejemplo,  $36^\circ$  así como a  $54^\circ$  para rutilo o a  $38^\circ$  para anatasa. Las sustancias amorfas destacan por la falta de un orden (por ejemplo, red cristalina). La mayoría poseen sustancias típicamente  
15 amorfas como, por ejemplo, el vidrio un "orden de corto alcance", que destaca por la aparición de una "colina amorfa". A este respecto, la altura de la colina depende de la proporción de la porción de la sustancia amorfa. Cuando como sustrato se usan sustancias cristalinas como, por ejemplo, mica, entonces la mayoría de las veces desaparece cualquier colina general en el ruido de fondo.

20 **[0067]** Mediante el secado se genera una superficie específica muy alta que, entre otras cosas, es responsable de una acción fotocatalítica más fuerte en comparación con capas calcinadas del mismo tipo. La superficie específica de los pigmentos según la invención es en general bastante alta y se encuentra en  $> 15$  m<sup>2</sup>/g, además preferiblemente en  $> 20$  m<sup>2</sup>/g y con especial preferencia en  $> 25$  m<sup>2</sup>/g. Pueden obtenerse superficies específicas de hasta 70 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente hasta 100 m<sup>2</sup>/g.

25 **[0068]** Para determinar la superficie específica según BET, preferiblemente con el instrumento BELsorp mini II, empresa BEL, los pigmentos se calienta durante 2 h a 300 °C y a continuación se realiza la superficie específica bajo nitrógeno líquido.

30 **[0069]** La superficie específica depende, entre otras cosas, del tamaño de partícula medio  $D_{50}$  de los pigmentos según la invención. A este respecto, en principio rige, cuanto más pequeño sea el tamaño medio de partícula  $D_{50}$ , mayor será la superficie específica. Además, la superficie específica depende de la forma de los pigmentos según la invención, es decir, que pigmentos que se basan en sustratos esféricos poseen en ocasiones valores superficiales más bajos que pigmentos en forma  
35 de plaquitas del mismo tamaño de partícula medio  $D_{50}$ .

**[0070]** En una comparación de pigmentos según la invención, que se secaron a una temperatura de  $< 200$  °C, dando pigmentos calcinados que se calentaron a una temperatura de normalmente 600 a 900 °C, el cociente de la superficie específica con respecto al tamaño de partícula medio  $D_{50}$  definido como la superficie de partícula  
40 específica [m/g] es claramente mayor y se encuentra en  $> 1,0 \cdot 10^6$  m/g.

**[0071]** Otro efecto del secado es que la pérdida por calcinación de los pigmentos según la invención se encuentra más alta que en pigmentos perlescentes convencionales. Preferiblemente, la pérdida por calcinación se encuentra en  $> 1,0$  % en peso, con especial preferencia en un intervalo del 1,5 al 10 % en peso, más  
45 preferiblemente en un intervalo del 1,8 al 8,0 % en peso y de manera muy especialmente preferida en un intervalo del 2,0 al 6,0 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento.

**[0072]** La pérdida por calcinación se determina mediante un horno de mufla a 850 °C. Para esto, se pesa el pigmento en un crisol de calcinación ya previamente calcinado y se calienta 1 h a 850 °C. A continuación se  
50 determina la pérdida de peso en porcentaje después del enfriamiento en el desecador.

**[0073]** La fotocatalisis en el caso de anatasa se produce preferiblemente en un intervalo de longitudes de onda de aproximadamente 390 nm, pero solo es eficaz en luz ultravioleta. Como el intervalo UV solo representa una parte pequeña de la luz solar, es posible, mediante dopaje, reducir la separación energética de, por ejemplo, la anatasa y así aprovechar un intervalo más grande del espectro de luz solar para aplicaciones fotocatalíticas. Dependiendo del dopante, independientemente de si su naturaleza es aniónica o catiónica o de tipo intersticial, pueden observarse diferencias en el tamaño de la separación energética. La formación de niveles de energía intermedios entre la banda de valencia y la banda conductora abre la posibilidad de usar no solo radiación ultravioleta, sino también luz visible para excitar un electrón de la banda de valencia.

**[0074]** En formas de realización especiales, la capa de óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado puede estar dopada con carbono, nitrógeno, cerio, aluminio, estaño y/o metales de transición como, por ejemplo, hierro, cinc. El dopante respectivo se utiliza preferiblemente en una cantidad de <1 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de <0,5 % en peso, y de manera muy especialmente preferida en una cantidad de <0,3 % en peso, respectivamente referido al peso total de la capa de óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado.

**[0075]** La capa de barrera selectivamente absorbente de luz puede absorber luz en un intervalo de longitudes de onda de 0,10 a 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente en un intervalo de longitudes de onda de 0,18 a 2,5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente en un intervalo de longitudes de onda de 0,20 a 1,0  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia en un intervalo de longitudes de onda de 0,30 a 0,80  $\mu\text{m}$ , y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de longitudes de onda de 0,18 a 0,40  $\mu\text{m}$ .

**[0076]** Una ventaja de los pigmentos según la invención es que solo aparecen insignificativamente en una película de barniz de alrededor. Esto es interesante, por ejemplo, para barnizados que, aunque deben proteger la base, no deben modificar ópticamente el aspecto de la base, por ejemplo, barnices protectores de la madera que no deben ocultar el veteado de la madera. Como medida del veteado puede recurrirse al cociente de opacidad  $Dq$  como valor medido independiente de la base para la opacidad de los pigmentos según la invención. El cociente de opacidad  $Dq$ , definido como

$$Dq = \frac{L^*_{110, negro}}{L^*_{110, blanco}}$$

se determina mediante aplicaciones de barniz sobre tablas de opacidad negras-blancas. Para esto se agita el pigmento a un nivel de pigmentación del 6 % en peso, referido al peso total del barniz húmedo, en un barniz de nitrocelulosa convencional (barniz mixto de bronce Dr. Renger Erco 2615e; empresa Morton). El barniz acabado se aplica con un espesor de película seca de 100  $\mu\text{m}$  a las tablas de opacidad negras-blancas en un instrumento de extracción de rasqueta. Los valores de luminosidad  $L^*$  se miden a una geometría de medición de 110°, con respecto al ángulo de reflexión de la luz irradiada a 45°, mediante estas aplicaciones de barniz sobre el fondo negro y el blanco de las tablas de opacidad negras-blancas con el instrumento BYK-mac, empresa Byk Gardner.

Cuanto más se aproxima el valor del cociente de opacidad  $Dq$  al valor 0, más transparente parece el pigmento correspondiente para un observador a nivel de pigmentación idéntico en % en peso. Los pigmentos según la invención, basados en sustratos en forma de plaquitas, presentan preferiblemente un cociente de opacidad  $Dq < 0,5$ . Los pigmentos según la invención, basados en sustratos esféricos, presentan preferiblemente un cociente de opacidad  $Dq < 0,75$ .

**[0077]** Además del bajo cociente de opacidad, los pigmentos según la invención destacan, a diferencia de los pigmentos de interferencia habituales en el comercio, por su baja propiedad de reflexión. Como medida para la reflexión direccional, el brillo puede medirse mediante las aplicaciones de barniz de Ilf "Cociente de opacidad" sobre tablas de opacidad negras-blancas (tabla 2853 de Byko, empresa Byk Gardner) con la ayuda de un instrumento de medición Micro-tri-Gloss, empresa Byk Gardner, sobre base negra a un ángulo de medición de 20° referido a la vertical.

Los pigmentos según la invención, que se basan en sustratos en forma de plaquitas, presentan preferiblemente valores de brillo de <5, más preferiblemente de <4,5 y con especial preferencia de < 4,2.

Los pigmentos según la invención, que se basan en sustratos esféricos, presentan preferiblemente valores de brillo de <3,0 y con especial preferencia de < 2,0.

**[0078]** Las partículas de dióxido de titanio fotocatalíticamente activas son estado de la técnica y se utilizan en muchas aplicaciones como, por ejemplo, en adoquines o en pinturas murales al silicato. A este respecto, su utilización está limitada sobre todo a matrices inorgánicas, ya que la acción fotocatalítica actúa en todas las direcciones y, por ejemplo, los aglutinantes orgánicos, al igual que cualquier contaminante, son atacados por radicales en la proximidad inmediata a las partículas de dióxido de titanio.

**[0079]** La incorporación selectiva de una capa de barrera en el pigmento previene que los radicales sean generados o transportados adicionalmente en cualquier parte alrededor de un pigmento en la matriz de aglutinante y así causen la descomposición completa habitual. Para que esta capa de barrera no suprima o limite la actividad fotocatalítica del pigmento, es necesario disponer la capa de barrera entre el sustrato no metálico y la capa

fotocatalíticamente activa hecha de o con óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado, por ejemplo una capa de TiO<sub>2</sub>.

5 **[0080]** Con esta estructura de pigmento especial según la invención es posible que los pigmentos incorporados próximos a la superficie en la matriz de aglutinante generen radicales por fotocatalisis y descompongan de modo y manera deseada componentes perjudiciales orgánicos en su entorno.

10 **[0081]** Sin embargo, los radicales se forman solo sobre las zonas de pigmento orientadas a la luz, en las zonas ensombrecidas por el pigmento no se realiza formación de radicales, ya que aquí la capa de barrera aplicada es doblemente eficaz. Por una parte, la capa de barrera puede aceptar electrones que se forman (aceptor de electrones) y prevenir una formación de radicales, y por otra parte, la capa de barrera puede filtrar la luz de excitación, por ejemplo, la luz UV y, por tanto, reducir un paso de luz de excitación, por ejemplo de luz UV, a la parte inferior del pigmento.

15 **[0082]** De esta manera se garantiza que el pigmento con actividad fotocatalítica según la invención permanezca anclado de forma segura en la matriz de aglutinante orgánica, y así se preserve claramente durante más tiempo la actividad fotocatalítica en el recubrimiento o esté a disposición.

20 **[0083]** Al igual que los pigmentos perlescentes estabilizados a las condiciones atmosféricas conocidos por el estado de la técnica, los pigmentos según la invención también poseen una capa de barrera, por ejemplo hecha de o con óxido/hidróxido de cerio. No obstante, en el caso de los pigmentos según la invención, la capa de barrera está invertida, es decir, orientada al sustrato. En el estado de la técnica, la capa de barrera está dispuesta como capa exterior, pero no como capa interior. Esta secuencia de capas hace posible una alta fotoactividad sobre la superficie orientada a la luz, sin embargo previene la formación de fotoactividad en la parte inferior del pigmento.

25 **[0084]** Este efecto puede ser muy bien representado con ayuda de la prueba para determinar la descomposición de aglutinante, así como la actividad fotocatalítica (IIj). Aquí, los pigmentos según la invención muestran una alta acción limpiante, sin embargo sin afectar fuertemente el aglutinante de alrededor.

30 **[0085]** Para la fabricación de los pigmentos según la invención, el sustrato no metálico en forma de plaquitas o esférico se suspende en un medio líquido, preferiblemente en agua. La suspensión se mantiene preferiblemente a una temperatura de un intervalo de 50 °C a 100 °C y preferiblemente a un valor de pH constantemente mantenido de un intervalo de 3,5 a 10,0. Para la precipitación de la capa de barrera se añade preferiblemente un compuesto metálico inorgánico soluble en agua, preferiblemente un compuesto de cerio o cinc inorgánico. Para la precipitación  
35 de cualquier capa inorgánica adicional, que preferiblemente es fotocatalíticamente inactiva, se aplica una capa de cubrición inorgánica, por ejemplo, en disolución acuosa con dosificación de una solución salina de vidrio soluble alcalino y/o de estaño, aluminio o circonio a valor de pH constante. A continuación, para la precipitación de la capa fotocatalíticamente activa exterior se añade preferiblemente un compuesto de titanio inorgánico soluble en agua. Después de terminar la adición del compuesto de titanio soluble en agua, la suspensión ahora obtenida se agita  
40 posteriormente durante por lo menos 30 minutos, se filtra y la torta de filtración se seca a continuación a < 200 °C.

**[0086]** Alternativamente, los pigmentos según la invención también pueden producirse en medio alcohólico. Para esto, se suspende el sustrato no metálico, preferiblemente en forma de plaquitas o esférico, en una fase líquida alcohólica y mediante adición, preferiblemente de una disolución que contiene cerio o cinc, a valor de pH constante,  
45 se forma una capa de barrera correspondiente.

**[0087]** Para la precipitación de cualquier capa inorgánica adicional, que preferiblemente es fotocatalíticamente inactiva, en el medio correspondiente se dosifica, por ejemplo, una solución salina de vidrio soluble alcalino y/o de estaño, aluminio o circonio a valor de pH constante.  
50

**[0088]** La precipitación de la capa fotocatalíticamente activa posterior, preferiblemente de una capa de titanio altamente reflectiva, se realiza con dosificación simultánea de un alcoholato de titanio y agua. Opcionalmente, puede realizarse una modificación superficial mediante la adición de por lo menos un silano con un grupo de unión funcional y/o por lo menos un silano sin grupo de unión funcional.  
55

**[0089]** Los pigmentos según la invención pueden proveerse opcionalmente de una modificación superficial organoquímica que facilita la incorporación de los pigmentos en diferentes sistemas de barniz que modifican la hidrofilia o hidrofobia de la superficie del pigmento o pueden influir su orientación en un sistema de barniz. En una forma de realización preferida, los pigmentos según la invención se orientan en la superficie de una película de

barniz, es decir, se generan pigmentos con comportamiento de pelliculación mediante la modificación superficial opcionalmente presente.

**[0090]** En una forma de realización, los pigmentos según la invención se orientan con especial preferencia 5 cerca de por debajo de la superficie de una película de barniz, de manera que los pigmentos se incorporan bien en la matriz de pigmento que los rodea, sin embargo la capa de barniz precipita muy poco por encima del pigmento según la invención. Por tanto, el pigmento puede descomponer éstos específicamente mediante fotocatalisis y entonces contribuir a la limpieza superficial fotocatalítica.

10 **[0091]** Los pigmentos según la invención son preferiblemente pigmentos de pelliculación que están dispuestos en la superficie o cerca de la superficie de un sistema de aglutinante, por ejemplo de un barniz o de una pintura.

**[0092]** La modificación superficial opcionalmente presente puede comprender uno o varios silanos o estar 15 constituida por éstos. En el caso de los silanos puede tratarse de alquilsilanos con restos alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C.

**[0093]** En una forma de realización preferida, para la modificación superficial de los pigmentos según la invención, se utilizan preferiblemente silanos organofuncionales que hacen posible una unión química de, por ejemplo, una matriz de aglutinante de alrededor de un sistema de barniz y así pueden influir en la incorporación de 20 los pigmentos según la invención o su orientación en un sistema de barniz.

**[0094]** Como silanos organofuncionales pueden utilizarse, por ejemplo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasytan MEMO, empresa Evonik; Silquest A-174NT, empresa Momentive), viniltri(m)etoxisilano (Dynasytan VTMO o VTEO; Silquest A-151 o A-171), metiltri(m)etoxisilano (Dynasytan MTMS o MTES), 3- 25 mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasytan MTMO; Silquest A-189), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Dynasytan GLYMO; Silquest A-187), tris[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato (Silquest Y-11597), bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (Silquest A-1289), bis[3-(trietoxisilil)propil]disulfuro (Silquest A-1589), beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (Silquest A-186), bis(trietoxisilil)etano (Silquest Y-9805), gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 35; Geniosil GF40, empresa Wacker), metacriloximetiltri(m)etoxisilano 30 (Geniosil XL 33, Geniosil XL 36), (metacriloximetil)metildimetoxisilano (Geniosil XL 32, Geniosil XL 34), (metacriloximetil)metildietoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)trimetoxisilano, anhídrido del ácido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico, 2-acriloxietilmetildimetoxisilano, 2-metacriloxietiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropilmetildimetoxisilano, 2-acriloxietiltrimetoxisilano, 2-metacriloxietiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltriopoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3- 35 metacriloxipropiltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, viniltriclorosilano, viniltri(m)etoxisilano (Geniosil XL 10, Geniosil GF 56), viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano o mezclas de los mismos.

**[0095]** Como silanos organofuncionales se usan preferiblemente 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasytan MEMO; SilquestA-174NT), viniltri(m)etoxisilano (Dynasytan VTMO o VTEO; Silquest A-151 o A-171), 40 metiltri(m)etoxisilano (Dynasytan MTMS o MTES), beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (Silquest A-186), bis(trietoxisilil)etano (Silquest Y-9805), gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 35; Geniosil GF40), metacriloximetiltri(m)etoxisilano (Geniosil XL 33, Geniosil XL 36), (metacriloximetil)(m)etildimetoxisilano (Geniosil XL 32, Geniosil XL 34), anhídrido del ácido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico, viniltrimetoxisilano (Geniosil XL 10), viniltris(2-metoxietoxi)silano o mezclas de los mismos.

45 **[0096]** Además, pueden utilizarse pre-hidrolizados acuosos. A éstos pertenecen, entre otros, aminosiloxano acuoso (Dynasytan Hydrosil 1151, empresa Evonik), siloxano acuoso con funcionalidad amino/alquilo (Dynasytan Hydrosil 2627 o 2909), siloxano acuoso con funcionalidad diamino (Dynasytan Hydrosil 2776), siloxano acuoso con funcionalidad epoxi (Dynasytan Hydrosil 2926), oligosiloxano con funcionalidad amino/alquilo (Dynasytan 1146), 50 oligosiloxano con funcionalidad vinilo/alquilo (Dynasytan 6598), vinilsilano oligomérico (Dynasytan 6490) o silano oligomérico con funcionalidad alquilo de cadena corta (Dynasytan 9896).

**[0097]** En otra forma de realización, para la modificación superficial de los pigmentos según la invención, pueden utilizarse mezclas con o hechas de silanos organofuncionales y prehidrolizados acuosos.

55 **[0098]** En otra forma de realización, la modificación superficial de los pigmentos según la invención comprende o está constituida por por lo menos un alquilsilano y por lo menos un silano con funcionalidad amino. En el caso del alquilsilano se trata preferiblemente de un alquilsilano de fórmula  $R_{(4-z)}Si(X)_z$ , en la que z es un número entero de 1 a 3, R es una cadena de alquilo sustituida o sin sustituir, sin ramificar o ramificada, con 10 a 22 átomos

de C, y X representa un grupo halógeno y/o alcoxi. Se prefieren muy especialmente alquilsilanos con al menos 12 átomos de C en la cadena de alquilo.

**[0099]** Como silanos aminofuncionales pueden utilizarse 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan AMMO, 5 empresa Evonik; Silquest A-1110, empresa Momentive), 3-aminopropiltriethoxisilano (Dynasytan AMEO), [3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxisilano (Dynasytan DAMO, Silquest A-1120), [3-(2-aminoetil)aminopropil]triethoxisilano, trimetoxisilano con funcionalidad triamino (Silquest A-1130), bis-(gamma-trimethoxisililpropil)amina (Silquest A-1170), N-etil-gamma-aminoisobutiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 15), N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest Y-9669), 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano (Silquest A-1637), N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano (Geniosil 10 XL 924), N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano (Geniosil XL 926), N-fenilaminometiltrimetoxisilano (Geniosil XL 973) o sus mezclas.

**[0100]** En una forma de realización con especial preferencia, la presente invención comprende un pigmento basado en un sustrato no metálico en forma de plaquitas, preferiblemente plaquitas de mica natural o sintética o 15 plaquitas de vidrio, y un recubrimiento aplicado encima, donde el recubrimiento, a partir del sustrato, está constituido por las siguientes capas:

- a) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de cerio con un contenido de un intervalo del 0,1 al 1,4 % en peso, referido al peso total del pigmento,
- 20 b) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de silicio con un contenido de un intervalo del 0,4 al 2,2 % en peso, referido al peso total del pigmento,
- c) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de titanio, con un contenido de un intervalo del 5,2 al 24,0 % en peso, referido al peso total del pigmento, así como
- 25 d) opcionalmente una modificación superficial organoquímica.

**[0101]** En otra forma de realización preferida, la presente invención comprende un pigmento basado en un sustrato no metálico en forma de plaquitas, preferiblemente plaquitas de mica natural o sintética o plaquitas de 30 vidrio, y un recubrimiento aplicado encima, donde el recubrimiento, a partir del sustrato, está constituido por las siguientes capas:

- a) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de cerio con un contenido de un intervalo del 0,1 al 1,4 % en peso, referido al peso total del pigmento,
- b) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de silicio con un contenido de un intervalo del 0,4 al 2,2 % en peso, referido al peso total del pigmento,
- 35 c) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de titanio, con un contenido de un intervalo del 5,2 al 24,0 % en peso, referido al peso total del pigmento, así como
- d) opcionalmente una modificación superficial organoquímica, donde el pigmento posee preferiblemente una superficie específica según BET de un intervalo de 17 a 50 m<sup>2</sup>/g.

**[0102]** En una forma de realización preferida, la presente invención comprende un pigmento basado en un sustrato no metálico en forma de plaquitas, preferiblemente plaquitas de mica natural o sintética o plaquitas de 40 vidrio, y un recubrimiento aplicado encima, donde el recubrimiento, a partir del sustrato, está constituido por las siguientes capas:

- 45 a) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de cinc con un contenido de un intervalo del 0,3 al 2,9 % en peso, referido al peso total del pigmento,
- b) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de silicio con un contenido de un intervalo del 0,4 al 2,5 % en peso, referido al peso total del pigmento,
- c) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de titanio, con un contenido de un intervalo del 4,9 al 50 22,5 % en peso, referido al peso total del pigmento, así como
- d) opcionalmente una modificación superficial organoquímica.

**[0103]** En otra forma de realización, la presente invención comprende un pigmento basado en un sustrato no metálico en forma de plaquitas, preferiblemente plaquitas de mica natural o sintética o plaquitas de vidrio, y un 55 recubrimiento aplicado encima, donde el recubrimiento, a partir del sustrato, está constituido por las siguientes capas:

- a) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de cerio con un contenido de un intervalo del 0,3 al 2,8 % en peso, referido al peso total del pigmento,

- b) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de estaño con un contenido de un intervalo del 0,3 al 2,8 % en peso, referido al peso total del pigmento,  
 c) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de titanio con un contenido de un intervalo del 5,6 al 23,6 % en peso, referido al peso total del pigmento, así como  
 5 d) opcionalmente una modificación superficial organoquímica.

**[0104]** En otra forma de realización, la presente invención comprende un pigmento basado en un sustrato no metálico en forma de plaquitas, preferiblemente plaquitas de mica natural o sintética o plaquitas de vidrio, y un recubrimiento aplicado encima, donde el recubrimiento, a partir del sustrato, está constituido por las siguientes capas:  
 10

- a) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de cerio con un contenido de un intervalo del 0,2 al 1,3 % en peso, referido al peso total del pigmento,  
 b) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de titanio, con un contenido de un intervalo del 6,5 al  
 15 24,6 % en peso, referido al peso total del pigmento, así como  
 c) opcionalmente una modificación superficial organoquímica.

**[0105]** En otra forma de realización, la presente invención comprende un pigmento basado en un sustrato no metálico en forma de plaquitas, preferiblemente plaquitas de mica natural o sintética o plaquitas de vidrio, y una  
 20 primera capa con o hecha de óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de cerio, una segunda capa con o hecha de óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de silicio, una tercera capa con o hecha de óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de titanio, opcionalmente una modificación superficial, donde el pigmento se secó a una temperatura de un intervalo de 80 a 160 °C después de realizarse el recubrimiento y dado el caso realizarse la modificación superficial organoquímica.  
 25

**[0106]** En otra forma de realización, la presente invención comprende un pigmento basado en un sustrato no metálico esférico, preferiblemente esferas huecas de vidrio, y un recubrimiento aplicado encima, donde el recubrimiento, a partir del sustrato, está constituido por las siguientes capas:

- 30 a) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de cerio con un contenido de un intervalo del 0,2 al 0,9 % en peso, referido al peso total del pigmento,  
 b) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de silicio con un contenido de un intervalo del 0,4 al 2,8 % en peso, referido al peso total del pigmento,  
 c) óxidos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados de titanio, con un contenido de un intervalo del 3,0 al  
 35 11,0 % en peso, referido al peso total del pigmento, así como  
 d) opcionalmente una modificación superficial organoquímica.

## EJEMPLOS

40 **[0107]** Los siguientes ejemplos explicarán la invención más detalladamente, pero sin embargo sin limitarla. Todos los datos en peso deben entenderse como % en peso.

### I Fabricación de los pigmentos según la invención

#### 45 Ejemplo 1

**[0108]** Se suspendieron 270 g de plaquitas de mica sintética (FM1040, empresa Jhejan, China) con la distribución de tamaños de partícula  $D_{10} = 11,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 21,8 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 40,0 \mu\text{m}$  (Mastersizer MS 2000, empresa Malver) en 1350 ml de agua VE (VE = desmineralizada) y se calentaron con agitación a 80 °C. Se ajustó a 7,5 el  
 50 valor de pH con ácido clorhídrico diluido o lejía alcalina diluida (dependiendo del valor de pH inicial). Se formó una capa correspondiente mediante la adición de 150 ml de una disolución al 1,4 % en peso de nitrato de cerio con dosificación simultánea de una lejía alcalina. Entonces se introdujo lentamente en la suspensión una disolución de vidrio acuoso (5,6 g de disolución de vidrio acuoso, 27 % en peso de  $\text{SiO}_2$  mezclado con 20 g de agua VE) y el valor de pH se mantuvo constante a pH 7,5. La suspensión se agitó 2 h y entonces se ajustó el valor de pH a pH 2,0. A  
 55 continuación se dosificó una disolución de 150 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua VE), así como una disolución al 10 % en peso de sosa cáustica acuosa en la suspensión. Al terminar el recubrimiento se agitó 1 h y se separó por filtración. El pigmento obtenido se secó 12 h a 90 °C en la estufa de secado a vacío.

#### Ejemplo 2

**[0109]** Se suspendieron 270 g de plaquitas de mica natural (plaquitas de mica moscovita) con la distribución de tamaños de partícula  $D_{10} = 11,0 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 23,1 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 44,4 \mu\text{m}$  (Mastersizer MS 2000, empresa Malvern) en 1350 ml de agua VE y con agitación se calentaron a 80 °C. El valor de pH se ajustó a 7,5 con ácido clorhídrico diluido o lejía alcalina diluida (dependiendo del valor de pH inicial). Se formó una capa correspondiente mediante la adición de 150 ml de una disolución al 1,4 % en peso de nitrato de cerio con dosificación simultánea de una lejía alcalina. Entonces se introdujo lentamente en la suspensión una disolución de vidrio acuoso (5,6 g de disolución de vidrio acuoso, 27 % de  $\text{SiO}_2$ , mezclado con 20 g de agua VE) y el valor de pH se mantuvo constante a pH 7,5. La suspensión se agitó ahora 2 h y entonces se ajustó el valor de pH a 2,0. A continuación se dosificó una disolución de 150 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua VE), así como una disolución al 10 % en peso de sosa cáustica acuosa en la suspensión. Al terminar el recubrimiento se agitó 1 h y se separó por filtración. El pigmento obtenido se secó 12 h a 90 °C en la estufa de secado a vacío.

### Ejemplo 3

**[0110]** Se clasificó una suspensión de 200 g de plaquitas de vidrio (espesor medio: 1  $\mu\text{m}$ , desviación estándar del espesor: aproximadamente 40 %) en agua VE (aproximadamente 3 % en peso) a través de un tamiz de 100  $\mu\text{m}$ , que se tamizó a través de una fracción de tamiz de 75  $\mu\text{m}$  de tamiz. Esta última fracción de tamiz se tamizó sobre un tamiz de 40  $\mu\text{m}$ . El procedimiento de tamizado se repitió dos veces con el residuo de tamiz obtenido < 40  $\mu\text{m}$  de tamiz. Se obtuvieron plaquitas de vidrio que presentaron la siguiente distribución de tamaños de partícula:  $D_{10} = 16,1 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 32,2 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 57,7 \mu\text{m}$  (Mastersizer MS 2000, empresa Malvern). Se suspendieron 150 g de plaquitas de vidrio clasificadas en 1350 ml de agua VE y se calentaron con agitación a 80 °C. El valor de pH se ajustó a 7,5 con ácido clorhídrico diluido o lejía alcalina diluida (dependiendo del valor de pH inicial). Se formó una capa correspondiente mediante la adición de 150 ml de una disolución al 1,4 % en peso de nitrato de cerio con dosificación simultánea de una lejía alcalina. Entonces se introdujo lentamente en la suspensión una disolución de vidrio acuoso (3,1 g de disolución de vidrio acuoso, 27 % de  $\text{SiO}_2$ , mezclado con 20 g de agua VE) y el valor de pH se mantuvo constante a pH 7,5. La suspensión se agitó ahora 2 h y entonces se ajustó el valor de pH a 2,0. A continuación se dosificó una disolución de 40 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua VE), así como una disolución al 10 % de sosa cáustica acuosa en la suspensión. Al terminar el recubrimiento se agitó 1 h y se separó por filtración. El pigmento obtenido se secó 12 h a 90 °C en la estufa de secado a vacío.

### Ejemplo 4

**[0111]** Se suspendieron 270 g de plaquitas de mica sintética (FM1040, empresa Jhejan, China) con la distribución de tamaños de partícula  $D_{10} = 11,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 21,8 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 40,0 \mu\text{m}$  (Mastersizer MS 2000, empresa Malvern) en 1350 ml de agua VE y se calentaron con agitación a 80 °C. El valor de pH se ajustó a 10,5 con ácido clorhídrico diluido o lejía alcalina diluida (dependiendo del valor de pH inicial). Se formó una capa correspondiente mediante la adición de 50 ml de una disolución al 5,2 % en peso de cloruro de cinc con dosificación simultánea de una lejía alcalina. Entonces se introdujo lentamente en la suspensión una disolución de vidrio acuoso (5,6 g de disolución de vidrio acuoso, 27 % de  $\text{SiO}_2$ , mezclado con 20 g de agua VE) a pH 7,5 y el valor de pH se mantuvo constante a pH 7,5. La suspensión se agitó ahora 2 h y entonces se ajustó el valor de pH a 2,0. A continuación se añadió una disolución de 225 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua VE), así como una disolución al 10 % en peso de sosa cáustica acuosa en la suspensión. Al terminar el recubrimiento se agitó 1 h y se separó por filtración. El pigmento obtenido se secó 12 h a 90 °C en la estufa de secado a vacío.

### Ejemplo 5

**[0112]** Se suspendieron 270 g de plaquitas de mica sintética (FM0525, empresa Jhejan, China) con la distribución de tamaños de partícula  $D_{10} = 5,2 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 11,2 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 23,9 \mu\text{m}$  (Mastersizer MS 2000, empresa Malvern) en 1500 ml de agua VE y se calentaron con agitación a 80 °C. Se formó una capa correspondiente mediante la adición de 150 ml de una disolución al 1,4 % en peso de nitrato de cerio con dosificación simultánea de una lejía alcalina. El valor de pH de la suspensión se ajustó con HCl diluido a pH 2,2 y entonces mediante la adición de una disolución al cloruro de estaño precipitó una capa de 10 nm de  $\text{SnO}_2$  de espesor sobre el sustrato. La suspensión se agitó ahora 2 h y a continuación se dosificó una disolución de 150 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua VE), así como una disolución al 10 % en peso de sosa cáustica acuosa en la suspensión. Al terminar el recubrimiento se agitó 1 h y se separó por filtración. El pigmento obtenido se secó 12 h a 90 °C en la estufa de secado a vacío.

### Ejemplo 6

**[0113]** Se suspendieron 270 g de plaquitas de mica sintética (FM0015, empresa Jhejan, China) con la distribución de tamaños de partícula  $D_{10} = 2,0 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 6,1 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 12,9 \mu\text{m}$  (Mastersizer MS 2000, empresa Malvern) en 1600 ml de agua VE y se calentaron con agitación a 80 °C. El valor de pH se ajustó a 7,5 con ácido clorhídrico diluido o lejía alcalina diluida (dependiendo del valor de pH inicial). Se formó una capa correspondiente mediante la adición de 150 ml de una disolución al 1,4 % en peso de nitrato de cerio con dosificación simultánea de una lejía alcalina. Entonces se introdujo lentamente en la suspensión una disolución de vidrio acuoso (5,6 g de disolución de vidrio acuoso, 27 % de  $\text{SiO}_2$ , mezclado con 20 g de agua VE) y el valor de pH se mantuvo constante a pH 7,5. La suspensión se agitó ahora 2 h y entonces se ajustó el valor de pH a 2,0. A continuación se dosificó una disolución de 150 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua VE), así como una disolución al 10 % en peso de sosa cáustica acuosa en la suspensión. Al terminar el recubrimiento se agitó 1 h y se separó por filtración. El pigmento obtenido se secó 12 h a 90 °C en la estufa de secado a vacío.

#### Ejemplo 7

**[0114]** Se suspendieron 150 g de microesferas huecas de vidrio (S32, empresa 3M) con un tamaño de partícula de  $D_{10} = 20,0 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 40 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 75 \mu\text{m}$  (según instrucciones del fabricante) en 1150 ml de agua VE y se calentaron con agitación a 80 °C. El valor de pH se ajustó a 7,5 con ácido clorhídrico diluido o lejía alcalina diluida (dependiendo del valor de pH inicial). Se formó una capa correspondiente mediante la adición de 150 ml de una disolución al 1,4 % en peso de nitrato de cerio con dosificación simultánea de una lejía alcalina. Entonces se introdujo lentamente en la suspensión una disolución de vidrio acuoso (0,9 g de disolución de vidrio acuoso, 27 % de  $\text{SiO}_2$ , mezclado con 20 g de agua VE) y el valor de pH se mantuvo constante a pH 7,5. La suspensión se agitó ahora 2 horas y entonces el valor de pH se ajustó a 2,0. A continuación se dosificó una disolución de 30 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua VE), así como una disolución al 10 % en peso de sosa cáustica acuosa en la suspensión. Al terminar el recubrimiento se agitó 1 h y se separó por filtración. El pigmento obtenido se secó 12 h a 90 °C en la estufa de secado a vacío.

#### Ejemplo 8

**[0115]** Se suspendieron 150 g de plaquitas de mica sintética (FM1040, empresa Jhejan, China) con la distribución de tamaños de partícula  $D_{10} = 11,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 21,8 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 40,0 \mu\text{m}$  (Mastersizer MS 2000, empresa Malvern) en una mezcla de 800 ml de isopropanol y 100 ml de agua VE y se calentaron con agitación a 70 °C. Después de alcanzar la temperatura se empezó la adición de 9,4 g de una disolución isopropanólica al 1,4 % en peso de nitrato de cerio. La suspensión se agitó ahora 2 h y entonces se ajustó el valor de pH a pH 5,0 con ayuda de una disolución al 25 % en peso de amoniaco. A continuación se dosificó una disolución de 60 g de isopropilato de titanio (IV), disuelto en 60 ml de isopropanol. A continuación se agitó 1 h y se separó por filtración. El pigmento obtenido se secó 12 h a 90 °C en la estufa de secado a vacío y se clasificó sobre un tamiz de abertura de malla del tamiz de 45  $\mu\text{m}$ .

#### 40 Ejemplo comparativo 1

**[0116]** Se suspendieron 100 g de pigmento perlescente plateado obtenido comercialmente basado en mica recubierta con  $\text{TiO}_2$  de finura 10 - 50  $\mu\text{m}$  (PHOENIX PX 1001, empresa Eckart) en 300 ml de isopropanol y se llevó a temperatura de ebullición. Con agitación se añadieron inicialmente 2,0 g de  $\text{H}_2\text{O}$  y a continuación en el transcurso de una hora una disolución de 2,17 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  en 100 g de isopropanol. A continuación se añadió una disolución de 0,45 g de etilendiamina en 3,0 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Después se introdujo continuamente durante un periodo de tiempo de 2 h 10,6 g de tetraetoxisilano y 22 g de isopropanol con una bomba de dosificación (Ismatec). A continuación se dejó que la suspensión reaccionara durante otras 6 h más. Luego se añadieron 0,4 g de Dynasytan AMEO y 1,3 g de Dynasytan 9116 y se dejó que se enfriara lentamente. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y al día siguiente se separó por filtración. El pigmento se secó a continuación a 80 °C a vacío. El pigmento tuvo un contenido de Ce teórico del 0,7 % en peso y un contenido de  $\text{SiO}_2$  del 3,0 % en peso.

#### Ejemplo comparativo 2

**[0117]** Experimento análogo al Ejemplo 4, no obstante se dosificó una disolución de 550 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua VE), así como una disolución al 10 % en peso de sosa cáustica acuosa en la suspensión. Por tanto, el contenido de óxido, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado, determinado mediante RFA como dióxido de titanio, ascendió al 30 % en peso, referido al peso total del pigmento.

**Ejemplo comparativo 3**

[0118] Iriodin 6123 Icy White Satin (empresa Merck, pigmento perlescente basado en plaquitas de mica sintética,  $D_{50} = 17 \mu\text{m}$ ).

5

**Ejemplo comparativo 4**

[0119] Hombikat UV 100 (empresa Sachtleben, pigmento de  $\text{TiO}_2$  activo a UV de escala nanométrica ( $< 10 \text{ nm}$ ) en modificación de anatasa).

10

**II Caracterización física de los pigmentos según la invención y pigmentos de los ejemplos comparativos****Ila Medición del tamaño de partícula**

15 [0120] Se determinó la curva de distribución del tamaño de los sustratos no metálicos en forma de plaquitas o esféricos, de los pigmentos según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos con el instrumento Mastersizer 2000 (empresa Malvern) según instrucciones del fabricante. Para esto, se añadieron aproximadamente 0,1 g del sustrato correspondiente o pigmento como suspensión acuosa, sin la adición de coadyuvantes de dispersión, con agitación continua mediante una pipeta de Pasteur en la celda de preparación de

20 muestras del instrumento de medición y se midió varias veces. A partir de los resultados de medición individuales se formaron los valores medios. La evaluación de la señal de luz dispersa se realizó a este respecto según el método de Fraunhofer.

[0121] Por el tamaño de partícula medio  $D_{50}$  se entiende en el marco de esta invención el valor  $D_{50}$  de la

25 distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaño promediada en el volumen, como se obtiene por procedimientos de difracción de láser. El valor  $D_{50}$  especifica que el 50 % de los pigmentos o de los sustratos no metálicos en forma de plaquitas o esféricos presentan un diámetro que es igual o inferior al valor especificado, por ejemplo 20  $\mu\text{m}$ . Correspondientemente, el valor  $D_{90}$  especifica que el 90 % de los pigmentos o de los sustratos no metálicos en forma de plaquitas o esféricos presentan un diámetro que es igual o inferior al valor

30 respectivo. Además, el valor  $D_{10}$  especifica que el 10 % de los pigmentos o de los sustratos no metálicos en forma de plaquitas o esféricos presentan un diámetro que es igual o inferior al valor respectivo.

**Ilb Determinación de la pérdida por calcinación**

35 [0122] La pérdida por calcinación de los pigmentos se determinó con ayuda de un horno de mufla a 850 °C. Para esto se pesó el pigmento en un crisol de calcinación ya previamente calcinado y se calentó 1 h a 850 °C. A continuación se determinó la pérdida de peso en porcentaje después del enfriamiento en el desecador.

Tabla 1: Pérdida por calcinación

Ejemplo	Pérdida por calcinación [%]
Ejemplo 2	4,2
Ejemplo 4	2,7
Ejemplo 8	3,0
Ejemplo comparativo 1	0,5
Ejemplo comparativo 3	0,4

40

**Ilc Imágenes de microscopio electrónico de barrido**

[0123] La determinación del espesor medio de los sustratos no metálicos en forma de plaquitas, así como el (los) espesor(es) de capa de los pigmentos según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos

45 comparativos, se realizó mediante secciones transversales pulidas de imágenes de microscopio electrónico de barrido con el microscopio electrónico de barrido Supra 35 (empresa Zeiss). Para esto se aplicó una resina habitual en la microscopía electrónica de barrido, por ejemplo TEMPFIX (Gerhard Neubauer Chemikalien), sobre una placa de muestras y se calentó sobre una placa caliente hasta el reblandecimiento. A continuación se extrajo la placa de muestras de la placa de calentamiento y se dispersó el pigmento respectivo sobre la resina reblandecida. Después

50 del enfriamiento de la resina, los pigmentos respectivos se fijaron casi perpendicularmente en la resina. En el caso de la medición electrónica de barrido se estimó el ángulo acimutal  $\alpha$  de los sustratos o pigmentos fijados en la resina a un plano normal a la superficie y se consideró en la evaluación del espesor según  $h = h_{\text{medición}}/\cos \alpha$ . Para determinar el espesor medio  $h$  se usaron al menos 100 partículas de los sustratos, de los pigmentos según la

invención o de los pigmentos de los ejemplos comparativos.

**IId Determinación de la superficie específica según BET**

5 **[0124]** Para determinar la superficie específica según BET (instrumento: BELsorp mini II, empresa BEL), los pigmentos según la invención o pigmentos de los ejemplos comparativos se calentaron durante 2 h a 300 °C y a continuación se introdujeron a la determinación, que se realizó mediante nitrógeno líquido.

**Ile Análisis de fluorescencia de rayos X (RFA)**

10 **[0125]** Los contenidos de óxido metálico, hidróxido metálico y/u óxido metálico hidratado de los pigmentos según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos, se determinaron como contenidos de óxido correspondientes mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA).

15 Para esto, el pigmento se incorporó en una tableta de vidrio de tetraborato de litio, se fijó en vasos de medición de muestras sólidas y se midió a partir del mismo. Como instrumento de medición sirvió el instrumento Advantix ARL, empresa Thermo Scientific.

Tabla 2: Tamaño de partícula, contenido de óxido metálico, superficie específica según BET, cociente de superficie específica según BET y D<sub>50</sub>, espesor de capa de la capa de óxido, hidróxido y/u óxido hidratado de titanio

20

Ejemplo/ejemplo comparativo	Tamaño de partícula			RFA [%]		BET	BET/D <sub>50</sub>
	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[m <sup>2</sup> /g]	[m/g]
Ejemplo 1	11,4	22,4	40,0	9,6	0,2	31,1	1,39·10 <sup>6</sup>
Ejemplo 2	10,3	21,7	41,5	9,9	0,1	36,2	1,67·10 <sup>6</sup>
Ejemplo 3	16,7	33,2	58,6	5,1	0,2	///	///
Ejemplo 4	11,7	22,6	40,3	13,2	0,1	23,3	1,03·10 <sup>6</sup>
Ejemplo 5	6,4	13,8	26,9	9,6	0,2	34,8	2,52·10 <sup>6</sup>
Ejemplo 6	4,9	10,4	20,2	9,4	0,2	35,8	3,43·10 <sup>6</sup>
Ejemplo 7	1,0	4,6	8,2	///-	///	2,7	5,87·10 <sup>5</sup>
Ejemplo 8	11,7	23,1	41,4	10,5	0,3	32,5	1,41·10 <sup>6</sup>
Ejemplo comparativo 1	9,3	20,1	39,0	29,4	0,3	6,9	2,81·10 <sup>5</sup>
Ejemplo comparativo 2	11,6	22,5	40,1	23,0	0,1	33,5	3,43·10 <sup>5</sup>
Ejemplo comparativo 3	9,1	17,4	33,0	27,6	<0,01	3,7	1,49·10 <sup>6</sup>

**IIf Opacidad / determinación del cociente de opacidad**

25 **[0126]** La opacidad de los pigmentos según la invención y los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinó mediante aplicaciones de barniz sobre tablas de opacidad negras-blancas (tabla 2853 de Byko, empresa Byk Gardner). El pigmento respectivo se agitó a un nivel de pigmentación del 6 % en peso, referido al peso total del barniz húmedo, en un barniz de nitrocelulosa convencional (barniz mixto de bronce Dr. Renger Erco 2615e; empresa Morton). A este respecto, se proporciona el pigmento respectivo y a continuación se dispersó con un pincel en el barniz. El barniz acabado se aplicó con un espesor de película seca de 100 μm a las tablas de opacidad negras-blancas en un instrumento de extracción de rasqueta. Los valores de luminosidad L\* se midieron a una geometría de medición de 110°, con respecto al ángulo de reflexión de la luz irradiada a 45°, mediante estas aplicaciones de barniz sobre el fondo negro y el blanco de las tablas de opacidad negras-blancas con el instrumento BYK-mac, empresa Byk Gardner.

30 Mediante la formación del cociente de opacidad Dq pueden determinarse valores medidos para la opacidad de los pigmentos independientes de la base. Para esto, el cociente de los valores de opacidad sobre el fondo negro se calcula con respecto a los valores de opacidad sobre fondo blanco de la tabla de opacidad negra-blanca:

$$Dq = \frac{L^*_{110, negro}}{L^*_{110, blanco}}$$

40 **[0127]** En el uso de sistemas de barniz idénticos, el cociente de opacidad permite la comparación entre sí de la opacidad de los distintos pigmentos.

Cuanto más se aproxime el valor del cociente de opacidad Dq al valor 0, más transparente parece el pigmento correspondiente a un observador a nivel de pigmentación idéntico en % en peso. En el marco de esta invención,

como criterio para una transparencia completa se define un valor de  $D_q < 0,5$  para pigmentos que se basan en sustratos en forma de plaquitas. Como puede extraerse de la Tabla 3, los valores  $D_q$  de los pigmentos según la invención basados en sustratos en forma de plaquitas se encuentran en  $< 0,5$ , y, por tanto, apenas pueden ser percibidos por el observador. En el caso del pigmento según la invención del Ejemplo 7, que se basa en un sustrato esférico, se encontró un mayor cociente de opacidad debido a la ya alta dispersión de la luz del sustrato esférico usado.

**[0128]** En general, puede decirse que mediante el recubrimiento de los sustratos el cociente de opacidad en comparación con el material de partida no aumenta más del doble.

10

### IIg Mediciones de brillo

**[0129]** El brillo es una medida de la reflexión direccional y puede caracterizarse con precisión mediante un instrumento Micro-tri-Gloss. Muestras de dispersión más fuertes deberán presentar un brillo más bajo debido a la elevada dispersión de los bordes, así como desigualdades de pigmento. Se midieron las aplicaciones de barniz de IIf "Cociente de opacidad" sobre tablas de operación negras-blancas (Byko Chart 2853, empresa Byk Gardner) con ayuda de un instrumento de medición de brillo Micro-tri-Gloss, empresa Byk Gardner, sobre base negra a un ángulo de medición de  $20^\circ$  referido a la vertical. Los valores de brillo de los pigmentos según la invención y los pigmentos de los ejemplos comparativos pueden extraerse de la Tabla 3.

20

Tabla 3: Cociente de opacidad y brillo

Ejemplo/ejemplo comparativo	Cociente de opacidad $D_q$	Brillo, $20^\circ$
Medición nula Tabla de opacidad negra-blanca	0,10	54,0
Medición nula Tabla de opacidad negra-blanca y nitrocelulosa	-	59,1
Microesferas huecas de vidrio S32 (empresa 3M)	0,45	7,1
Plaquitas de mica sintética (FM1040, empresa Jhejan, China)	0,20	3,3
Ejemplo 1	0,38	2,6
Ejemplo 2	0,39	2,0
Ejemplo 3	0,28	2,4
Ejemplo 4	0,48	4,0
Ejemplo 5	0,36	1,2
Ejemplo 6	0,36	1,0
Ejemplo 7	0,63	0,9
Ejemplo 8	0,33	0,9
Ejemplo comparativo 1	0,82	6,7
Ejemplo comparativo 2	0,65	5,7
Ejemplo comparativo 3	0,79	5,9

### IIh Mediciones de color y de croma

**[0130]** Los valores de color y de croma de los pigmentos según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos, se determinaron mediante las aplicaciones de barniz de IIf Cociente de opacidad con ayuda del espectrofotómetro CM700d, empresa Konica Minolta, con iluminante normalizado D65 en modo SCE. Los valores correspondientes pueden extraerse de la Tabla 2, donde dE representa la diferencia con respecto a la tabla de opacidad negra-blanca.

30

Tabla 4: Valores de  $L^*a^*b^*$  y de croma

Ejemplo/ejemplo comparativo	Base	$L^*$ (D65)	$a^*$ (D65)	$b^*$ (D65)	$C^*$ (D65)	$h$ (D65)	dE
Medición nula Tabla de opacidad negra-blanca	blanca	91,9	0,2	-2,0	2,0	276,1	0,0
	negra	9,1	-0,1	-0,7	0,7	258,7	0,0
Microesferas huecas de vidrio S32 (empresa 3M)	blanca	92,2	0,2	-1,3	1,3	280,1	0,8
	negra	41,8	-0,1	-0,7	0,7	260,8	32,7
Plaquitas de mica sintética (FM1040, empresa Jhejan, China)	blanca	92,2	0,2	-1,6	1,6	276,0	0,5
	negra	18,5	0,0	-0,3	0,3	265,7	9,5
Ejemplo 1	blanca	91,9	0,0	-0,3	0,3	269,5	1,7
	negra	35,2	-0,4	-9,8	9,8	267,5	27,7
Ejemplo 2	blanca	90,4	0,2	1,7	1,8	83,8	4,0
	negra	34,8	0,0	-8,9	8,9	269,9	27,0

Ejemplo/ejemplo comparativo	Base	L* (D65)	a* (D65)	b* (D65)	C* (D65)	h (D65)	dE
Ejemplo 3	blanca	92,3	0,1	-0,9	0,9	273,0	1,2
	negra	25,8	0,0	-5,2	5,2	270,4	17,3
Ejemplo 4	blanca	91,2	0,1	0,1	0,1	21,9	2,1
	negra	43,8	-1,2	-11,2	11,3	264,0	36,3
Ejemplo 5	blanca	92,6	0,1	-1,0	1,0	273,4	1,3
	negra	33,7	0,1	-7,4	7,4	270,9	25,5
Ejemplo 6	blanca	92,8	0,1	-1,0	1,0	274,4	1,4
	negra	33,1	-0,3	-7,1	7,1	267,4	24,8
Ejemplo 7	blanca	92,3	-0,1	0,0	0,1	172,5	2,1
	negra	58,0	-1,0	-4,3	4,4	257,4	49,0
Ejemplo 8	blanca	92,7	-0,1	-0,4	0,4	251,1	1,8
	negra	30,2	-0,1	-1,7	1,7	265,5	21,1
Ejemplo comparativo 1	blanca	89,0	-0,1	2,9	2,9	91,9	5,7
	negra	72,8	-2,1	-4,5	5,0	245,5	63,9
Ejemplo comparativo 2	blanca	90,3	0,1	-0,2	0,2	303,0	2,4
	negra	58,5	-2,1	-5,2	5,6	247,9	49,6
Ejemplo comparativo 3	blanca	90,5	0,0	1,3	1,3	91,8	3,6
	negra	71,7	-2,0	-5,0	5,4	247,7	62,8

**[0131]** Los pigmentos según la invención resultaron ser extraordinariamente acromáticos. Esto se expresó en una croma de  $< 12$ . Aunque pigmentos de interferencia de color plateado convencionales también poseen un croma igualmente bajo, aparecen claros debido a su alto brillo cuando se observan visualmente. Esto puede representarse en términos de la tecnología de la medición mediante el alto cociente de opacidad, así como los valores de brillo más altos a 20°.

### III Resistencia a UV en extracciones de rasqueta

10 **[0132]** Esta prueba se realizó según la prueba rápida de UV descrita en el documento EP 0 870 730 para determinar la actividad UV fotoquímica de pigmentos de  $TiO_2$ . Para esto se dispersaron respectivamente 1,0 g de los pigmentos según la invención o de los pigmentos de los ejemplos comparativos en 9,0 g de un barniz que contenía melamina rico en dobles enlaces. Se hicieron extracciones de rasqueta sobre tablas de opacidad negras-blancas (tabla 2853 de Byko, empresa Byk Gardner) y éstas se secaron a temperatura ambiente. Se dividieron las  
15 extracciones de rasqueta y se guardaron en la oscuridad respectivamente una de las dos secciones como muestra de comparación sin carga. A continuación se irradiaron las muestras durante 150 min en un instrumento de QUV de la empresa Q-Panel con luz que contenía UV (lámpara UVA-340, intensidad de irradiación 1,0 W/m<sup>2</sup>/nm). Inmediatamente después del final de la prueba, los valores tricromáticos de los especímenes cargados se  
20 determinaron con un instrumento de medición de color CM-508i de la empresa Minolta con respecto a la muestra de referencia respectiva. Los valores de  $\Delta E^*$  resultantes se calculan según la fórmula  $L^*a^*b^*$  de Hunter, representada en la Tabla 5.

En esta prueba se observa esencialmente una coloración gris azulada de la capa de  $TiO_2$  del pigmento debido a los centros de Ti (III) formados bajo la influencia de la luz UV. La condición para esto es que el orificio electrónico que ha dejado especialmente el  $TiO_2$  y - aproximadamente mediante la reacción con dobles enlaces olefínicos del  
25 aglutinante - no pueda recombinarse inmediatamente de nuevo con el electrón restante. Como una capa de barniz que contiene melamina ralentiza significativamente la difusión del agua (vapor) y oxígeno en la superficie del pigmento, tiene lugar claramente retardada una reoxidación de los centros de titanio (III), de manera que se mide el engrisamiento y puede recurrirse al valor de  $\Delta E$  como medida de la estabilidad UV de los pigmentos. Un mayor valor numérico de  $\Delta E^*$  de la muestra cargada con respecto a la muestra de referencia cargada significa, por tanto, una  
30 estabilidad UV más baja del pigmento investigado.

Tabla 5

Ejemplo/ejemplo comparativo	$\Delta E^*$
Ejemplo 1	5,6
Ejemplo 2	4,2
Ejemplo 4	4,6
Ejemplo 5	7,8
Ejemplo 6	7,3
Ejemplo 7	5,0

Ejemplo/ejemplo comparativo	$\Delta E^*$
Ejemplo 8	5,9
Ejemplo comparativo 1	1,4
Ejemplo comparativo 2	2,5
Ejemplo comparativo 3	4,3

### IIj Determinación de la descomposición de aglutinante, así como de la actividad fotocatalítica

**[0133]** Los pigmentos según la invención, así como los pigmentos de los ejemplos comparativos, se incorporaron al 5 % en peso referido al peso total de la preparación de barniz en los barnices protectores de la madera transparentes habituales en el comercio para exteriores Gori 66 Allround Holzlasur, empresa Dyrup.

**[0134]** Los barnices protectores de la madera pigmentados se aplicaron en espesores de película húmeda de 100  $\mu\text{m}$  respectivamente en dos chapas de aluminio mediante una rasqueta en espiral y se secaron / curaron 1 semana. Una de las chapas de aluminio recubiertas se dispuso en una cámara de QUV, empresa Q-Lab, con ciclos alternos de 4 h de iluminación UV y 4 h de condensación durante 300 h y 800 h. Para la medición de la auto-limpieza se añadió 1 gota de una disolución de azul de metileno con un contenido de 250  $\mu\text{mol/l}$  sobre la superficie de las chapas de aluminio iluminadas 300 h y 800 h. Después de secarse la disolución, las chapas se pusieron en la cámara de prueba de QUV y se expusieron a iluminación con ciclos alternos de 4 h de iluminación UV y 4 h de condensación. Después de 24 h y después de 48 h las chapas se examinaron para ver cómo de fuerte se descompuso el azul de metileno por la película de barniz. Como chapa de control se utilizó una chapa de aluminio recubierta en condiciones idénticas con el barniz protector de la madera sin pigmentar, que se trató en condiciones idénticas en la cámara de QUV.

Los resultados se especifican en la Tabla 6.

20

Tabla 6

Ejemplo/ ejemplo comparativo	Después de 300 h de exposición			Después de 800 h de exposición	
	Sin AM	AM después de 24 h	AM después de 48 h	Sin AM	AM después de 24h
Chapa de control	0	0	0	0	0
Ejemplo 1	0	2	2	-	2
Ejemplo 4	-	2	3	-	3
Ejemplo 6	-	2	2	-	2
Ejemplo 8	-	1	2	-	2
Ejemplo comparativo 1	0	1	1	0	1
Ejemplo comparativo 3	--	2	3	---	Película de barniz fuertemente dañada
Ejemplo comparativo 4	Película de barniz fuertemente dañada			Ya no se realiza	

AM = azul de metileno  
Escala de decoloración: descomposición de barniz 0 = sin decoloración o = sin descomposición de barniz 1 = ligera decoloración - = ligera descomposición de barniz 2 = buena descomposición -- = descomposición de barniz más fuerte 3 = muy buena decoloración --- = descomposición de barniz muy fuerte

**[0135]** De los resultados de la Tabla 6 puede deducirse que los pigmentos según la invención después de 300 h, así como después de 800 h de exposición a luz UV, han atacado o degradado muy poco la película de barniz. Por el contrario, el azul de metileno añadido se degradó casi completamente.

**[0136]** En comparación, un pigmento perlescente recubierto de  $\text{TiO}_2$  convencional, como por ejemplo, el pigmento del Ejemplo comparativo 3, presenta una fotoactividad fuerte tal que, además del azul de metileno, la película de barniz también se afecta muy fuertemente. El pigmento no puede, por tanto, distinguir entre "amigo y enemigo" y provoca una descomposición de los compuestos orgánicos que rodean al pigmento.

**[0137]** La fuerte degradación del aglutinante de la película de barniz fue más evidente en las partículas de  $\text{TiO}_2$  extremadamente fotoactivas del Ejemplo comparativo 4, que normalmente se usan en sistemas de aglutinantes inorgánicos como, por ejemplo, pinturas murales al silicato.

35

**[0138]** En el caso del Ejemplo comparativo 1 se trata de un pigmento perlescente que contiene  $\text{TiO}_2$  estabilizado a las condiciones atmosféricas. Éste es el que mejor preserva la película de barniz, de manera que

incluso después de 800 h de exposición no fue identificable descomposición de aglutinante. Sin embargo, este pigmento no fue capaz de descomponer el azul de metileno añadido.

**REIVINDICACIONES**

1. Pigmentos con sustrato no metálico, caracterizados por que los pigmentos presentan por lo menos una capa de barrera selectivamente absorbente de luz y/o electrones y por lo menos una capa fotocatalíticamente activa con o hecha de óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u óxido de titanio hidratado, donde el espesor de capa promedio de la capa fotocatalíticamente activa se encuentra en  $\leq 40$  nm, donde la por lo menos una capa de barrera está dispuesta entre el sustrato no metálico y la por lo menos una capa fotocatalíticamente activa, donde la capa de barrera presenta óxido metálico, hidróxido metálico y/u óxido metálico hidratado o está compuesta por éstos, donde el metal se selecciona del grupo que está constituido por cerio, cinc y mezclas de los mismos.
2. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que la por lo menos una capa fotocatalíticamente activa es la capa inorgánica más externa.
3. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que la capa fotocatalíticamente activa está seleccionada del grupo que está constituido por óxido de titanio, hidróxido de titanio, óxido de titanio hidratado y mezclas de los mismos.
4. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que la capa fotocatalíticamente activa presenta una proporción en peso de un intervalo del 2 a menos del 30 % en peso, referido al peso total de los pigmentos.
5. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que la capa de barrera presenta una proporción en peso de un intervalo del 0,1 a menos del 5 % en peso, referido al peso total de los pigmentos.
6. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que la capa fotocatalíticamente activa presenta un espesor de capa promedio de un intervalo de 5 a 40 nm.
7. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que el sustrato no metálico es esférico o en forma de plaquitas.
8. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que los pigmentos son esféricos y presentan un diámetro promedio  $D_{50}$  de un intervalo de 10 a 100  $\mu\text{m}$ .
9. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que los pigmentos son en forma de plaquitas y presentan un diámetro promedio  $D_{50}$  de un intervalo de 2 a 65  $\mu\text{m}$ .
10. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que entre la por lo menos una capa de barrera y la por lo menos una capa fotocatalíticamente activa está dispuesta por lo menos otra capa inorgánica.
11. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que la por lo menos otra capa inorgánica presenta una proporción en peso de un intervalo del 0,1 a menos del 10 % en peso, referido al peso total de los pigmentos.
12. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que la capa fotocatalíticamente activa está modificada organoquímicamente.
13. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que el sustrato no metálico es en forma de plaquitas, preferiblemente plaquitas de mica natural o sintética o plaquitas de vidrio, y presenta un recubrimiento, donde el recubrimiento, a partir del sustrato, está constituido por las siguientes capas:
- (a) óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de cerio con un contenido de un intervalo del 0,1 al 1,4 % en peso, referido al peso total del pigmento,
- (b) óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de silicio con un contenido de un intervalo

del 0,4 al 2,2 % en peso, referido al peso total del pigmento,

(c) óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de titanio, con un contenido de un intervalo del 5,2 al 24,0 % en peso, referido al peso total del pigmento, así como

(d) opcionalmente una modificación superficial organoquímica.

5

14. Pigmentos con sustrato no metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que el sustrato no metálico es en forma de plaquitas, preferiblemente plaquitas de mica natural o sintética o plaquitas de vidrio, y presenta un recubrimiento, donde el recubrimiento, a partir del sustrato, está constituido por las siguientes capas:

10

(a) óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de cinc con un contenido de un intervalo del 0,3 al 2,9 % en peso, referido al peso total del pigmento,

(b) óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de silicio con un contenido de un intervalo del 0,4 al 2,5 % en peso, referido al peso total del pigmento,

15 (c) óxido(s), hidróxido(s) metálico(s) y/u óxido(s) metálico(s) hidratado(s) de titanio, con un contenido de un intervalo del 4,9 al 22,5 % en peso, referido al peso total del pigmento, así como

(d) opcionalmente una modificación superficial organoquímica.

15. Agente de recubrimiento, caracterizado por que el agente de recubrimiento presenta pigmentos de  
20 acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

16. Procedimiento para la fabricación de pigmentos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el procedimiento comprende las siguientes etapas

25 (a) Recubrir un sustrato no metálico con por lo menos una capa de barrera,

(b) Recubrir el sustrato no metálico provisto de por lo menos una capa de barrera con por lo menos una capa fotocatalíticamente activa.