

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 081**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2001** **E 01126906 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017** **EP 1213330**

54 Título: **Pigmento perlino plateado**

30 Prioridad:

07.12.2000 DE 10061178

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

18.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, CHRISTOPH, DR.;
HEYLAND, ANDREA;
FORNOFF, CLAUDIA y
BRÜCKNER, HANS-DIETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 625 081 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 perlino plateado

La presente invención se refiere a pigmentos perlinos plateados a base de sustratos en forma de placas, recubiertos varias veces.

5 Los pigmentos perlinos o que dan efecto son usados en muchos ámbitos de la técnica, en particular en el ámbito de lacas para autos, el recubrimiento decorativo, en plásticos, en colores, impresión así como en formulaciones cosméticas.

10 Los pigmentos perlinos, que muestran un cambio de color dependiente del ángulo entre varios colores de interferencia son, debido a su juego de colores, de particular interés para lacas para autos así como para títulos valores que no se pueden falsificar.

15 A partir de la técnica se conocen procedimientos para la fabricación de pigmentos de brillo perlino, con cuya ayuda pueden aplicarse sobre sustratos finamente divididos, capas alternantes con mayor y menor índice de refracción. Tales pigmentos a base de sustratos en forma de placas recubiertos varias veces son conocidos por ejemplo a partir de los documentos U.S. 4,434,010, JP H7-759, U.S. 3,438,796, U.S. 5,135,812, DE 44 05 494, DE 44 37 753, DE 195 16 181, DE 195 15 988, WO 98/12266 y WO 99/20695.

20 Al respecto, poseen particular importancia los pigmentos de brillo perlino a base mineral. Los pigmentos de brillo perlino son fabricados mediante recubrimiento de un soporte inorgánico en forma de placas con una capa altamente refractiva, usualmente de óxido. Los colores de estos pigmentos son causados por reflexión parcial e interferencia selectivas sobre la longitud de onda, de la luz reflejada o transmitida en las interfases medio/óxido o bien óxido/sustrato.

25 El color de interferencia de estos pigmentos es determinado por el espesor de la capa de óxido. El tono de color de un pigmento de interferencia de plata es generado por una capa individual altamente refractiva en el sentido óptico, cuya densidad óptica condiciona un máximo de reflexión (1er orden) en el intervalo visible de longitud de onda, en aproximadamente 500 nm. Esta longitud de onda es percibida por el ojo humano como el color verde. Sin embargo, el curso de intensidad de este máximo en su eje de longitud de onda es tan amplio, que en la totalidad del intervalo de luz visible se refleja tanta luz, que el ojo humano percibe una impresión muy clara, incluso incolora.

30 Según las reglas conocidas de la óptica - en particular del retorno de dispositivos ópticos - en comparación con los sistemas de una capa, las capas delgadas elevan la intensidad del máximo de interferencia en aproximadamente 60 %. De acuerdo con ello, el perfil de la luz reflejada por interferencia es esencialmente pronunciado, de modo que para un sistema tal de varias capas es de esperar un color de reflexión verde.

De modo sorprendente se ha encontrado ahora que un sistema real de interferencia en forma de capas altamente refractivas alternantes de TiO₂, y capas de baja refracción sobre una plaqueta transparente de sustrato, no causa impresión de color verde sino, para determinados espesores de capa, una impresión de color plateado.

35 Por ello, son objetivo de la invención pigmentos perlinos plateados a base de sustratos en forma de plaquetas recubiertos varias veces, que contiene por lo menos una serie de capas de

- (A) un recubrimiento altamente refractivo consistente en TiO₂ con un espesor de capa de 20 - 70 nm,
 - (B) un recubrimiento incoloro con un índice de refracción $n \leq 1,8$ con un espesor de capa de 20 - 100 nm,
 - (C) un recubrimiento altamente refractivo consistente en TiO₂ con un espesor de capa de 20 - 70 nm,
- y opcionalmente

40 (D) una capa protectora exterior.

Los pigmentos plateados de acuerdo con la invención muestran, contrario a los pigmentos de brillo perlino conocidos en el ámbito de la plata

- un brillo fuerte, con efecto particularmente metálico por aproximación en ángulo agudo
- una elevada transparencia bajo ángulo visual plano y
- 45 - un color corporal claro.

Además, es objeto de la invención el uso de pigmentos de plata de acuerdo con la invención, en colores, lacas, colores para impresión, plástico, materiales cerámicos, vidrios y formulaciones cosméticas, en particular en colores

para impresión. Además, los pigmentos de acuerdo con la invención son adecuados también para la fabricación de preparaciones de pigmentos, así como para la fabricación de preparados secos, como por ejemplo granulados, lascas, pellas, briquetas, etc. Los preparados secos son adecuados en particular para colores para impresión.

5 Los sustratos base adecuados para los pigmentos de varias capas de acuerdo con la invención son sustratos en forma de plaquetas que absorben de manera selectiva o no selectiva. Son sustratos preferidos los silicatos en placas. En particular son adecuados la mica natural y/o sintética, talco, caolín, óxidos de hierro o aluminio en forma de plaquetas, vidrio, plaquetas de SiO₂, de TiO₂, de grafito, plaquetas sintéticas libres de soporte, nitruros de titanio, siliciuro de titanio, polímero de cristal líquido (LCPs), pigmentos holográficos, BiOCl, óxidos mixtos en forma de plaquetas, como por ejemplo FeTiO₃, Fe₂TiO₅, u otros materiales comparables.

10 De por sí, el tamaño de los sustratos base no es crítico y puede adaptarse a los respectivos propósitos de aplicación. Por regla general, los sustratos en forma de plaquetas tienen un espesor entre 0,005 y 10 µm, en particular entre 0,05 y 5 µm. La extensión en los otros dos intervalos está comúnmente entre 1 y 500 µm, preferiblemente entre 2 y 200 µm, y en particular entre 5 y 60 µm.

15 El espesor de las capas individuales (A) y (B) y (C) con índice de refracción alto o bien bajo sobre el sustrato base es esencial para las propiedades ópticas del pigmento. Para el pigmento de plata con intenso efecto de brillo, el espesor de las capas individuales tiene que ser ajustado exactamente uno al otro.

El espesor de la capa (A) o bien (C) es de 20-70 nm. Las capas (A) y (C) de TiO₂ pueden exhibir el mismo o diferente espesor. El espesor de la capa (B) es de 20-100 nm, en particular 30-80 nm.

20 Los pigmentos pueden contener varias, iguales o diferentes combinaciones de paquetes de capas, aunque se prefiere la distribución del sustrato con sólo un paquete de capas (A) + (B) + (C) + opcionalmente (D). Para la intensificación de la fuerza del color, el pigmento de acuerdo con la invención puede contener hasta 4 paquetes de capas, en los que sin embargo el espesor de todas las capas sobre el sustrato no debería superar 3 µm. Preferiblemente se aplica un número impar de capas sobre el sustrato en forma de plaquetas, en cada caso con una capa altamente refractiva en el sitio más interno y más externo. Se prefiere particularmente una construcción de tres capas de interferencia óptica en el orden (A) (B) (C).

25 Como materiales de baja refracción incoloros adecuados para el recubrimiento (B) son adecuados preferiblemente óxidos metálicos o bien los correspondientes hidratos de óxido, como por ejemplo SiO₂, Al₂O₃, AlO(OH), B₂O₃, MgF₂, MgSiO₃ o una mezcla de los mencionados óxidos metálicos. La capa (B) es en particular una capa de SiO₂.

30 Los pigmentos de acuerdo con la invención se fabrican fácilmente mediante la generación de varias capas de interferencia altamente refractivas y de baja refracción, con espesores exactamente definidos y superficies lisas, sobre los sustratos en forma de plaquetas, finamente divididos.

35 Las capas de óxidos metálicos son aplicadas preferiblemente por química húmeda, en la que pueden usarse los procedimientos de recubrimiento de química húmeda desarrollados para la fabricación de pigmentos de brillo perlino. Tales procedimientos son descritos por ejemplo en los documentos DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809,

DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809,

DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602,

DE 32 35 017 o también en otros documentos de patentes y otras publicaciones conocidos por los expertos.

40 Para el recubrimiento húmedo, se suspenden en agua las partículas de sustrato y se les añade alguna o varias sales metálicas hidrolizables o una solución de vidrio soluble, a un valor de pH adecuado para la hidrólisis, el cual es elegido de modo que los óxidos metálicos o bien los hidratos de óxido metálico precipitan directamente sobre las plaquetas, sin que ocurra precipitación secundaria. El valor de pH es mantenido constante comúnmente mediante dosificación simultánea de una base y/o ácido. A continuación se separan los pigmentos, se lavan y se seca a 50-150 °C por 6-18 h y dado el caso se calientan al rojo por 0,5-3 h, en el que la temperatura de calentamiento al rojo puede optimizarse en relación con el recubrimiento presente en cada caso. Por regla general, las temperaturas de calentamiento al rojo están 250 y 1000 °C, preferiblemente entre 350 y 900 °C. En caso de desearse, después de la aplicación de los recubrimientos individuales los pigmentos pueden ser separados, secados y dado el caso calentados al rojo, para ser entonces suspendidos nuevamente para la precipitación de las otras capas.

50 Además, el recubrimiento puede ocurrir también en un reactor de lecho fluido, mediante recubrimiento en fase gaseosa, en el que por ejemplo pueden aplicarse de modo correspondiente los procedimientos propuestos en el documento EP 0 045 851 y EP 0 106 235 para la fabricación de pigmentos de brillo perlino.

Puede variarse el tono de color de los pigmentos, preservando del efecto de plata en límites muy amplios mediante elección diferencial de las cantidades de distribución o bien de los espesores de capa resultantes de ella. El ajuste fino para un tono de color determinado puede ser alcanzado, aparte de la pura elección de cantidades, mediante la aproximación visual o controlada por técnicas de medida, al color deseado.

5 Para aumentar la estabilidad a la luz, el agua y el clima se recomienda frecuentemente, dependiendo del campo de uso, someter el pigmento listo a un recubrimiento posterior o tratamiento posterior. Como recubrimientos posteriores o tratamientos posteriores entran en consideración por ejemplo los procedimientos descritos en los documentos DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 o DE-OS 33 34 598. Mediante este recubrimiento posterior (capa D) se elevaba adicionalmente la estabilidad química o se facilita la manipulación del pigmento, en particular la incorporación en diferentes medios.

10 Los pigmentos de acuerdo con la invención son compatibles con una multiplicidad de sistemas de colores, preferiblemente del ámbito de las lacas, colores y colores para impresión. Para la fabricación de los colores para impresión para por ejemplo el huecogrado, flexografía, impresión offset, lacado por sobreimpresión offset, es adecuada una multiplicidad de aglutinantes, en particular de tipo acuoso, como son distribuidos por ejemplo por las compañías BASF, Marabu, Pröll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegberg, GSB Wahl, Follmann, Ruco o Coates Screen INKS GmbH. Los colorantes para impresión pueden estar constituidos sobre base acuosa o sobre base de solvente. Además, los pigmentos son adecuados también para marcar por láser papel y plástico, así como para aplicaciones en el ámbito agrario, por ejemplo en láminas para invernadero, así como por ejemplo para dar color a toldos.

15 Puesto que los pigmentos plateados de acuerdo con la invención fortalecen el brillo con elevada transparencia y se une a colores corporales neutros, se logran con ellos efectos particularmente eficaces en los diferentes medios de aplicación, por ejemplo en formulaciones cosméticas, como por ejemplo lacas para uñas, lápices labiales, polvos de presión, geles, lociones, jabones, pastas dentales, en lacas, como por ejemplo lacas para auto, lacas industriales y lacas en polvo, así como en plásticos, en cerámica, así como en el ámbito de diversión para colores de ventanas.

20 De ello se entiende que para los diferentes propósitos de aplicación, los pigmentos de varias capas pueden usarse también de manera ventajosa en mezcla con colorantes orgánicos, pigmentos orgánicos u otros pigmentos, como por ejemplo pigmentos blancos, coloreados y negros transparentes y que dan cobertura, así como con óxidos de hierro en forma de plaquetas, pigmentos orgánicos, pigmentos holográficos, LCPs (polímeros de cristal líquido), y pigmentos perlinos convencionales transparentes, coloreados y negros a base de plaquetas de mica y SiO₂ recubiertas con óxidos metálicos, etc.. Los pigmentos de varias capas pueden mezclarse en todas las relaciones con pigmentos y agentes de relleno comunes en el mercado.

25 Además, los pigmentos de acuerdo con la invención son adecuados para la fabricación de preparaciones de pigmentos y preparados secos con capacidad para fluir, en particular para colores para impresión, que contienen uno o varios pigmentos de acuerdo con la invención, aglutinantes y opcionalmente uno o varios aditivos.

30 Con ello, es objetivo de la invención también el uso de los pigmentos en formulaciones como colores, colores para impresión, colores para impresión de seguridad, lacas, plásticos, materiales cerámicos, vidrios y en formulaciones cosméticas.

Los siguientes ejemplos deberían aclarar en detalle la invención, sin limitarla sin embargo.

Ejemplos

40 Ejemplo 1

Se calientan a 75 °C 100 g de mica con tamaño de partícula de 10-60 µm, en 2 litros de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, se dosifica bajo agitación lentamente a la suspensión de mica, una solución consistente en 3 g de SnCl₄ x 5 H₂O en 90 g de agua. Se mantiene constante en 2,0 el valor de pH con soda cáustica al 32%. Después de ello, se baja el valor del pH a 1,8 y a este valor de pH se dosifican 270 g de una solución al 32% de TiCl₄, en el que se mantiene constante el valor de pH con soda cáustica al 32%. A continuación se eleva el valor de pH a 7,5 y a este valor de pH se dosifican lentamente 270 g de solución de silicato de sodio (13,5 % en peso de SiO₂), en el que se mantiene constante en 7,5 el valor de pH, con HCl al 10%. Por último, a pH=1,8 se añaden 300 g de una solución al 32% de TiCl₄. Después de agitar 0,5 h a pH=1,8 se separa por filtración el pigmento de mica recubierto, se lava y se seca a 110°C por 16 h. Por último se cuece el pigmento por 1 h a 800 °C.

Ejemplo 2

Se calientan a 75 °C 100 g de mica con tamaño de partícula de 10-60 µm, en 2 litros de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, se dosifica bajo fuerte agitación lentamente a la suspensión de mica, una

5 solución consistente en 3 g de SnCl₄ x 5 H₂O en 90 g de agua. Se mantiene constante en 2,0 el valor de pH con soda cáustica al 32%. Después de ello, se baja el valor del pH a 1,8 y a este valor de pH se dosifican 380 g de una solución al 32% de TiCl₄, en el que se mantiene constante el valor de pH con soda cáustica al 32%. A continuación se eleva el valor de pH a 7,5 y a este valor de pH se dosifican lentamente 380 g de solución de silicato de sodio (13,5 % en peso de SiO₂), en el que se mantiene constante en 7,5 el valor de pH, con HCl al 10%. Por último, a pH=1,8 se añaden 380 g de una solución al 32% de TiCl₄. Después de agitar 0,5 h a pH=1,8 se separa por filtración el pigmento de mica recubierto, se lava y se seca a 110°C por 16 h. Por último se cuece el pigmento por 1 h a 800 °C.

Ejemplo 3

10 Se calientan a 75 °C 100 g de mica con tamaño de partícula de 10-60 µm, en 2 litros de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, se dosifica bajo fuerte agitación lentamente a la suspensión de mica, una solución consistente en 3 g de SnCl₄ x 5 H₂O en 90 g de agua. Se mantiene constante en 2,0 el valor de pH con soda cáustica al 32%. Después de ello, se baja el valor del pH a 1,8 y a este valor de pH se dosifican 220 g de una solución al 32% de TiCl₄, en el que se mantiene constante el valor de pH con soda cáustica al 32%. A continuación se eleva el valor de pH a 7,5 y a este valor de pH se dosifican lentamente 215 g de solución de silicato de sodio (13,5 % en peso de SiO₂), en el que se mantiene constante en 7,5 el valor de pH, con HCl al 10%. Por último, a pH=1,8 se añaden 300 g de una solución al 32% de TiCl₄. Después de agitar 2,5 h a pH=1,8 se separa por filtración el pigmento de mica recubierto, se lava y se seca a 110°C por 16 h. Por último se cuece el pigmento por 1 h a 800 °C.

20 **Ejemplo 4**

25 Se calientan a 75 °C 100 g de mica con tamaño de partícula de 10-60 µm, en 2 litros de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, se dosifica bajo agitación a la suspensión de mica, una solución consistente en 330 g de una solución al 32% de TiCl₄, en el que se mantiene constante en 2,2 el valor de pH, con soda cáustica al 32%. A continuación se eleva el valor de pH a 7,5 y a este valor de pH se dosifican lentamente 270 g de solución de silicato de sodio (13,5 % en peso de SiO₂), en el que se mantiene constante en 7,5 el valor de pH, con HCl al 10%. Por último, a pH=2,2 se añaden 250 g de una solución al 32% de TiCl₄. Después de agitar 5 h a pH=2,2 se separa por filtración el pigmento de mica recubierto, se lava y se seca a 110°C por 16 h. Por último se cuece el pigmento por 1 h a 800 °C.

30 La siguiente tabla muestra los datos de colores de los pigmentos de acuerdo con la invención, en comparación con un pigmento de plata del estado de la técnica correspondiente (valores de laboratorio Phyma, medido sobre una capa base negra en el brillo 22,5°/22,5°):

Pigmento	L	a	b	C	Número de brillo	Poder de recubrimiento
Pigmento plateado de brillo perlino Iriodin® 103 (pigmento de mica TiO ₂ de tamaño de partícula 10-60 µm de la compañía Merck KGaA)	83,6	-1,4	- 1,9	2,4	58,5	30,6
Pigmento plateado de acuerdo con el ejemplo 1	90,2	-8,1	-11,4	14,0	60,9	33,6
Pigmento plateado de acuerdo con el ejemplo 2	93,0	-5,5	13,0	14,1	61,3	37,0
Pigmento plateado de acuerdo con el ejemplo 3	79,2	-10,3	-23,3	25,5	59,8	25,4
Pigmento de interferencia de acuerdo con el ejemplo 4	84,5	-8,1	-10,5	13,3	61,4	27,2

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos perlinos plateados a base de sustratos en forma de plaquetas recubierto varias veces, los cuales contienen por lo menos una serie de capas de
 - (A) un recubrimiento altamente refractivo consistente en TiO_2 con un espesor de capa de 20-70 nm,
 - 5 (B) un recubrimiento incoloro con un índice de refracción $n \leq 1,8$ con un espesor de capa de 20-100 nm,
 - (C) un recubrimiento altamente refractivo consistente en TiO_2 con un espesor de capa de 20-70 nm,
 y opcionalmente
 - (D) una capa protectora exterior.
- 10 2. Pigmentos perlinos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los sustratos en forma de plaquetas son mica natural y/o sintética talco, caolín, óxidos de hierro o aluminio en forma de plaquetas, plaquetas de vidrio, de Al_2O_3 , de SiO_2 , de TiO_2 , de grafito, plaquetas sintéticas libres de soporte, nitrato de titanio, siliciuro de titanio, polímero de cristal líquido (LCPs), pigmentos holográficos, BiOCl u óxidos mixtos en forma de plaquetas.
3. Pigmentos perlinos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados porque los sustratos en forma de plaquetas son mica natural o sintética, plaquetas de vidrio, de Al_2O_3 , de SiO_2 o de TiO_2 .
- 15 4. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque las capas (A) y (C) de TiO_2 exhiben los mismos o diferentes espesores de.
5. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque el recubrimiento (B) incoloro de baja refracción consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, B_2O_3 , MgF_2 , MgSiO_3 o una mezcla de los óxidos metálicos mencionados.
- 20 6. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque la capa (B) consiste esencialmente en dióxido de silicio, óxido de aluminio, fluoruro de magnesio o sus mezclas.
7. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque la capa (B) es una capa de SiO_2 .
8. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque el espesor de la capa (B) es de 30-80 nm.
- 25 9. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque exhiben hasta cuatro veces la serie de capas (A) + (B) + (C).
10. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque exhiben sólo una serie de capas (A) + (B) + (C).
- 30 11. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque la colocación del sustrato ocurre con sólo un paquete de capas (A) + (B) + (C) + opcionalmente (D).
12. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque para el aumento en la estabilidad a la luz, temperatura y clima, exhiben una capa (D) exterior, protectora.
- 35 13. Pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizados porque pueden mezclarse en cualquier relación con pigmentos y agentes de relleno comunes en el mercado.
14. Procedimiento para la fabricación de los pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el recubrimiento del sustrato ocurre por química húmeda mediante descomposición por hidrólisis de sales metálicas, en medio acuoso.
- 40 15. Uso de los pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13 en colorantes, lacas, colorantes para impresión, colorantes para impresión de seguridad, plásticos, materiales cerámicos, vidrios y en formulaciones cosméticas y para la fabricación de preparaciones de pigmentos y preparados secos.
16. Uso de los pigmentos perlinos de acuerdo con la reivindicación 15 en lacas para uñas, lápices labiales, polvos de presión, geles, lociones, jabones, pasta dental, en lacas para automóviles, lacas industriales, lacas en polvo y para colores para ventanas.
- 45 17. Preparaciones de pigmentos que contienen uno o varios aglutinantes, opcionalmente uno o varios aditivos y uno

o varios pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13.

18. Preparados secos como pellas, granulados, lascas, briquetas que contienen pigmentos perlinos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13.