

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 045**

51 Int. Cl.:

C09C 1/64 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01)
A61K 8/26 (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01)
C09D 5/38 (2006.01)
C09D 5/36 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2014 PCT/EP2014/002073**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15014484**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2014 E 14752556 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2999752**

54 Título: **Pigmentos de brillo metálico basados en sustratos con un grosor de 1 a 50 nm**

30 Prioridad:

02.08.2013 EP 13003870

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

07.08.2017

73 Titular/es:

**SCHLENK METALLIC PIGMENTS GMBH (100.0%)
Barnsdorfer Hauptstrasse 5
91154 Roth, DE**

72 Inventor/es:

**SHIMIZU, KAIMAN;
PIECH, FABIAN y
HUBER, ADALBERT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 629 045 T3

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

DESCRIPCIÓN

Pigmentos de brillo metálico basados en sustratos con un grosor de 1 a 50 nm

5 La presente invención se refiere a pigmentos de brillo metálico, con un proceso para la producción de los mismos y con el uso de dichos pigmentos de brillo metálico.

10 Los pigmentos de brillo metálico o pigmentos de efecto de metal encuentran un amplio uso en muchos campos de la industria. Por ejemplo, se utilizan para la coloración de pinturas, tintas para imprenta, otras tintas, plásticos, vidrios, productos cerámicos y formulaciones con fines de cosmética decorativa. El uso de pigmentos de brillo metálico en sistemas de pintura de automóviles tiene una especial importancia económica. Debido a sus efectos visuales irreproducibles, también se utilizan en la producción de títulos y documentos a prueba de falsificaciones, tales como billetes de banco, cheques, tarjetas de crédito y débito, boletos de entrada y tiquetes. Se destacan, ante todo, por sus las características particulares de una atractiva apariencia de color (goniocromía) dependiente del ángulo de visión y un brillo de efecto similar al metálico.

15 En el caso de los pigmentos convencionales surge una sensación de color, simplemente a través de la absorción de determinadas longitudes de onda de la luz incidente y reflexión difusa. Los pigmentos de efecto de metal convencionales reflejan la luz incidente en un alto grado y producen una iridiscencia claro-oscuro, sin embargo no una sensación de color. No obstante, en el caso de los pigmentos de brillo metálico específicos, los efectos de interferencia óptica dan lugar a una sensación de color. Tales pigmentos de brillo metálico, los cuales por lo general simplemente se basan en sustratos en forma de plaquitas recubiertas, muestran efectos de interferencia como resultado de la superposición de diversos rayos de luz refractados y reflejados. La luz blanca incidente en la superficie plana de los sustratos recubiertos se refleja, en parte, en la superficie exterior del recubrimiento. La otra parte se refracta y es reflejada en los límites interfaciales, por ejemplo entre el recubrimiento y la superficie del sustrato y se refracta nuevamente. Por consiguiente, el resultado es la superposición de rayos de luz de diferentes fases. La interferencia de la luz reflejada da lugar a una sensación de color. La sensación de color también es dependiente del ángulo, debido a la dependencia del diferencia de fase en el ángulo de incidencia/observación. Este efecto de cambio de color entre diferentes ángulos de reflexión se denomina iridiscencia. La diferencia de fase se ve afectada, entre otros, por el espesor del recubrimiento o de los recubrimientos, como resultado de lo cual la sensación de color que surge se puede ajustar mediante el espesor del recubrimiento. El documento EP-A-0 033 457 describe pigmentos a base de plaquitas de aluminio recubiertas de óxido de hierro, las cuales tienen matices de dorados a rojos en el ángulo de reflexión de brillo (ángulo de reflexión con la luminosidad más alta).

20 El documento DE 94 00 447 U1 describe pigmentos de brillo a base de plaquitas de óxido metálico nitrado, las cuales tienen una gran dureza y son adecuadas para utilizarse en pinturas y lacas, en el sector de los cosméticos y para la coloración de plásticos.

25 El documento WO 2004/113455 describe un procedimiento para producir un pigmento que comprende un material de núcleo de SiO₂ y, al menos, una capa dieléctrica por precipitación por microondas de un óxido metálico a partir de una solución acuosa.

30 El documento WO 2005/049739 da a conocer pigmentos de efecto que tienen un núcleo de aluminio o de aleación de aluminio y una capa de óxido de aluminio o con contenido que reviste el núcleo de aluminio o de aleación de aluminio óxido/hidróxido de aluminio que contiene el óxido de aluminio o el hidróxido de aluminio, que se puede obtener mediante la oxidación química húmeda de pigmentos de aluminio o de aleación de aluminio en forma de plaquitas, siendo el contenido de aluminio metálico en el núcleo aluminio o de aleación de aluminio no mayor que 90% en peso, referido al peso total del pigmento. El documento DE 198 36 810 A1 da a conocer pigmentos multicapas a base de pigmentos metálicos en forma de plaquitas, producidos cubriendo los pigmentos metálicos exclusivamente por química húmeda mediante el procedimiento de instilación, siendo los pigmentos metálicos primero suspendidos en agua a un valor pH de 6-11 con una capa vítrea amorfa y, a continuación, a un valor pH de <4 instilados con uno o más óxidos metálicos o mezclas de óxidos metálicos.

35 Sin embargo, los pigmentos conocidos a partir del estado actual de la técnica tienen deficiencias considerables. Por ejemplo, en ciertas aplicaciones es suficiente el poder cubriente de los pigmentos conocidos. Sin embargo, por razones de eficiencia sería deseable proporcionar pigmentos de brillo metálico que tengan mayor poder cubriente. En particular, en el caso de los sistemas de pintura de automóviles, existe una demanda por capas de pintura cada vez más delgadas, las cuales se obtienen mediante pigmentos que tienen un mayor poder cubriente. Adicionalmente, los pigmentos de brillo metálico a base de plaquitas de aluminio recubiertas de óxido metálico tienen en ocasiones propiedades de seguridad negativas. Por ejemplo, los pigmentos de esta clase pueden ser inflamables e incluso pueden ser explosivos. El aluminio reacciona propiamente de forma violenta con el óxido de hierro, en concreto (reacción termita). Estas propiedades de los pigmentos de brillo metálico conocidos a base de aluminio limitan la seguridad laboral. Por lo tanto, uno de los objetivos de la presente invención es el de proporcionar un pigmento de brillo metálico económico que tenga un alto poder cubriente y un reducido comportamiento en combustión en términos de aplicación tecnológica.

Este objetivo se consigue mediante las formas de realización caracterizadas en las reivindicaciones.

En particular, se proporciona un pigmento de brillo metálico a base de plaquitas de sustrato de aluminio recubiertas, en donde las plaquitas de sustrato de aluminio tienen un espesor de 1 a 50 nm, preferentemente de 1 a 30 nm, son de estructura monolítica y han sido, dado el caso, pasivadas, y revestidas por al menos un recubrimiento B constituido de al menos un óxido metálico de alta refracción que tiene un elevado índice de refracción de al menos 1,9,

en donde el recubrimiento B tiene un espesor de al menos 50 nm y está constituido, en lo esencial, de un óxido metálico de alta índice de refracción, seleccionado al menos uno de óxido de hierro (III), óxido de cromo (III), óxido de vanadio (V), óxido de titanio (III), dióxido de titanio y/u óxido de circonio, y

en donde entre la superficie de las plaquitas de sustrato de aluminio y el recubrimiento B existe al menos un recubrimiento A adicional que reviste las plaquitas de sustrato y está constituido al menos de un óxido metálico que tiene un índice de refracción de 1,8 como máximo, seleccionado del grupo compuesto de SiO_2 , B_2O_3 , MnO_2 , MgO , GeO_2 y Al_2O_3 ,

en donde las plaquitas de sustrato presentan un recubrimiento C, diferente al recubrimiento B subyacente, de al menos un oxihidrato metálico seleccionado entre dióxido de silicio, oxihidrato de silicio, óxido de aluminio, oxihidrato de aluminio, óxido de cinc, óxido de estaño, dióxido de titanio, óxido de circonio, óxido de hierro (III) o óxido de cromo (III).

Para mayor simplicidad, en el margen de la presente invención el Si, B y Ge se incluyen entre los metales.

Las plaquitas de sustrato de aluminio tienen un espesor promedio de 50 nm como máximo, preferentemente menos de 30 nm, más preferentemente 25 nm como máximo, por ejemplo 20 nm como máximo. El espesor promedio de las plaquitas de sustrato de aluminio es al menos de 1 nm, preferentemente al menos de 2,5 nm, más preferentemente al menos de 5 nm, por ejemplo al menos de 10 nm. Los intervalos preferentes para el espesor de las plaquitas de sustrato de aluminio son de 2,5 a 50 nm, de 5 a 50 nm, de 10 a 50 nm; de 2,5 a 30 nm, de 5 a 30 nm, de 10 a 30 nm; de 2,5 a 25 nm, de 5 a 25 nm, de 10 a 25 nm, de 2,5 a 20 nm, de 5 a 20 nm y de 10 a 20 nm. Preferentemente, cada plaquita de sustrato tiene un espesor de máxima homogeneidad. Sin embargo, como resultado de la producción, pueden ocurrir variaciones en el espesor dentro de una plaquita. Preferentemente, las mismas no deberían ser mayores a $\pm 25\%$ referidas al espesor promedio de las plaquitas en cuestión, más preferentemente $\pm 10\%$ como máximo, especialmente preferente $\pm 5\%$ como máximo. En este caso se entiende que el espesor promedio es el promedio numérico de espesor máximo y mínimo. El espesor de capa mínimo y máximo son determinados mediante la medición sobre la base de una imagen por microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de una plaquita de sustrato (recubierta) (compárense las figuras 2 y 3). Dado que el color de las plaquitas de sustrato recubiertas es lineal en función del espesor de capa, un efecto de color uniforme está asegurado a través de un espesor ajustado de manera precisa y uniforme de las plaquitas de sustrato de aluminio no recubiertas. En el margen de la presente invención se entiende que las plaquitas o escamas significan aquellas que tienen una proporción de espesor/longitud de al menos 10:1, preferentemente mayor.

Con respecto a la variación en el espesor de la capa y la determinación del espesor de capa (promedio), lo anterior también aplica análogamente al espesor de los recubrimientos A así como B y C.

Cuando se hace referencia en la presente al "espesor" de un recubrimiento o de una plaquita de sustrato de aluminio, esto significa el espesor promedio, a menos que se indique de otra forma en el punto en cuestión.

Las plaquitas de sustrato de aluminio son de estructura monolítica. "Monolítica" en este contexto significa que consiste de una sola unidad acabada sin fracturas, solapamientos u oclusiones, a pesar de que los cambios en la estructura pueden ocurrir dentro de las plaquitas de sustrato (véase la figura 2). Las plaquitas de sustrato de aluminio son preferentemente de estructura homogénea, lo cual significa que no ocurre algún gradiente de concentración dentro de las plaquitas. Más particularmente, las plaquitas de sustrato de aluminio no tienen una estructura en capas y no tienen algunas partículas distribuidas en la misma. Más particularmente, no tienen una estructura de caparazón y núcleo, en donde el caparazón consiste, por ejemplo, de un material adecuado para las plaquitas de sustrato y el núcleo de otro material, por ejemplo, un óxido de silicio. En virtud de su estructura simple, las plaquitas de sustrato se pueden producir de forma económica y eficiente. Por el contrario, una estructura no monolítica más compleja de las plaquitas de sustrato resulta en un proceso de producción dificultoso más complicado y que consume mucho tiempo y es extremadamente costoso. La proporción en masa de la plaquita de sustrato de aluminio en la plaquita de sustrato recubierta es preferentemente 20% en peso como máximo, más preferentemente 15% en peso como máximo, por ejemplo 10% en peso como máximo. Sin embargo, la proporción en masa de las plaquitas de sustrato de aluminio no debería caer por debajo de 0,1% en peso, preferentemente no por debajo de 0,5% en peso o 1% en peso.

Como resultado del espesor reducido o de la baja proporción en masa de las plaquitas de sustrato de aluminio, el pigmento de brillo metálico según la invención tiene una poder cubriente particularmente elevado.

El pigmento de brillo según la invención tiene preferentemente una diferencia de color total ΔE de 10 como máximo, más preferentemente 5 como máximo, especialmente 3 como máximo. La medición de ΔE se efectúa aquí según la

norma DIN 55987, mediante la aplicación, en cada caso, sobre una superficie negra o una superficie blanca de una capa de pintura que incluye el pigmento de brillo metálico según la invención en una proporción en masa de 18% en peso (peso seco). El espesor de la capa de pintura seca es de 15 μm . En lo sucesivo, se determina la diferencia de color total ΔE entre las capas de pintura sobre fondo blanco y fondo negro. En este sentido, la presente invención, en una modalidad independiente adicional, está dirigida también a los pigmentos de brillo que tienen una diferencia de color total ΔE de 10 como máximo, más preferentemente 5 como máximo, especialmente 3 como máximo.

Abstracción hecha del espesor, el tamaño de las plaquitas de sustrato de aluminio sin recubrimiento no es crítico y puede coincidir con el uso final respectivo. En general, las plaquitas tienen diámetros máximos medios de aproximadamente 2 a 200 μm , especialmente de aproximadamente 5 a 100 μm . El valor d_{50} de las plaquitas de sustrato de aluminio sin recubrimiento es, para uso en pinturas de automóviles, preferentemente de 5 a 50 μm , más preferentemente de 10 a 30 μm , sin embargo también puede tener valores de aproximadamente 70 μm para otros usos, como por ejemplo la pintura industrial.

En este documento, el valor d_{50} , a menos que se indique de otra forma, se determina con un instrumento del tipo Sympatec Helos con dispersión húmeda con Quixel. La muestra se prepara mediante la predispersión de la muestra a analizar en isopropanol durante un periodo de 3 minutos.

Las plaquitas de sustrato de aluminio recubiertas tienen preferentemente un espesor de 70 a 500 nm, más preferentemente de 100 a 400 nm, especialmente preferente de 150 a 320 nm, por ejemplo de 180 a 290 nm. Debido al bajo espesor de las plaquitas de sustrato, el pigmento de brillo metálico según la invención tiene un poder cubriente particularmente alto. El bajo espesor de las plaquitas de sustrato de aluminio recubiertas se consigue, en especial, en virtud de que el espesor de las plaquitas de sustrato sin recubrimiento es reducido, sin embargo también en virtud de que los espesores de los recubrimientos A y C son ajustados a un valor más reducido posible. Dado que el espesor del recubrimiento B determina la sensación de color del pigmento de brillo metálico, no hay lugar de maniobra respecto a de un caso de efecto de color fijo deseado. Hasta ahora se partía de la base de que exclusivamente los materiales no transparentes (opacos) eran adecuados como plaquitas de sustrato. Además, se ha asumido que las plaquitas de sustrato sin recubrimiento no deben de tener menos de cierto espesor, con la finalidad de evitar la transparencia (parcial) de las mismas, lo cual llevará, de acuerdo con este supuesto, a un poder cubriente significativamente reducido del pigmento de brillo resultante. No obstante, se ha encontrado, sorprendentemente, que es posible utilizar plaquitas de sustrato de aluminio (parcial o completamente transparentes) que tienen un espesor de capa de 50 nm como máximo, preferentemente como máximo o menos de 30 nm, para producir pigmentos de brillo metálico que tengan un poder cubriente mucho mayor que la de los pigmentos convencionales de brillo metálico. La razón para esto es, probablemente, que con el espesor reducido de las plaquitas de sustrato de aluminio recubiertas se consigue una mayor área de cobertura del pigmento de brillo metálico. Dado que las plaquitas de sustrato recubiertas son delgadas, con la misma masa de pigmento se puede cubrir una mayor área. Dicho efecto ventajoso más que compensa una mayor transparencia de delgadas plaquitas de sustrato transparentes, completamente o en parte, de manera que en última instancia consigue un mayor poder cubriente comparado con los pigmentos de brillo metálico que tienen plaquitas de sustrato gruesas. Las plaquitas de aluminio se pueden producir, entre otros, mediante el punzonado de láminas de aluminio o mediante técnicas convencionales de molido y atomización. Por ejemplo, las plaquitas de aluminio se pueden obtener a partir del método de Hall, un proceso de molienda húmeda. Las plaquitas de aluminio pueden adquirir diversas formas. Las plaquitas de sustrato utilizadas pueden, por ejemplo, ser plaquitas de metal laminares y lenticulares o también lo que llamamos *vacuum metallized pigments* (VMP). Las plaquitas de metal laminares presentan un borde estructurado irregularmente y, debido a su apariencia, también se denominan como "cornflakes". Las plaquitas de metal lenticulares tienen, en lo esencial, un borde redondo regular y, debido a su apariencia, también se denominan como "silverdollars". A causa de a su estructura irregular, los pigmentos de brillo metálico a base de plaquitas de metal laminares producen una mayor proporción de luz esparcida que las plaquitas de metal lenticulares, mientras que la proporción de luz refleja es predominante en el caso de las últimas. Las plaquitas de aluminio pueden ser pasivadas, por ejemplo, al anodizar (capa de óxido) o al cromar.

Los VMP se pueden obtener mediante al liberar aluminio de láminas metalizadas. Destacan por un espesor de las plaquitas de sustrato particularmente delgado en el rango de 5 a 50 nm, preferentemente hasta o menor que 30 nm, y una superficie particularmente suave que tiene una reflectividad elevada. En el margen de la presente invención, son preferentes los Al-VMP. El pigmento de brillo metálico según la invención puede ser un pigmento de brillo ya sea del tipo leafing o del tipo non-leafing. El pigmento de brillo metálico es, preferentemente, un pigmento de brillo del tipo non-leafing. De conformidad con la invención, las plaquitas de sustrato de aluminio recubiertas son revestidas mediante al menos un recubrimiento B de un óxido metálico de un alto índice de refracción con un espesor del recubrimiento de al menos 50 nm. Entre el recubrimiento B y la superficie del sustrato, las plaquitas de sustrato recubiertas tienen un recubrimiento A. Las plaquitas de sustrato pueden tener, además, un recubrimiento C adicional, diferente de la capa B subyacente. En general, un recubrimiento de una parte de la superficie de las plaquitas de sustrato recubiertas es suficiente para obtener un pigmento de brillo. Por ejemplo, pueden estar recubiertas meramente el lado superior y/o inferior de las plaquitas, dejando libres la(s) cara(s) laterales. Sin embargo, de conformidad con la invención, la totalidad de la superficie de las plaquitas de sustrato eventualmente pasivadas, incluidas las caras laterales, son cubiertas por el recubrimiento B. O sea, las plaquitas de sustrato están completamente cubiertas por el recubrimiento B. Esto mejora las propiedades ópticas del pigmento según la

invención y aumenta la cargabilidad mecánica y química de las plaquitas de sustrato recubiertas. Lo anterior aplica también a la capa A y, preferentemente, también a la capa C. A pesar de que, en cada caso, puede estar presente una pluralidad de recubrimientos A, B y C, las plaquitas de sustrato recubiertas tienen en cada caso preferentemente solo un recubrimiento A, B y C.

5 El recubrimiento B está formado de al menos un óxido metálico de alto índice de refracción. Preferentemente, el recubrimiento B incluye al menos 95% en peso, más preferentemente al menos 99% en peso, por ejemplo aproximadamente 100% en peso de al menos un óxido metálico de alto índice de refracción. El recubrimiento B tiene un espesor de al menos 50 nm. Preferentemente, el espesor del recubrimiento B no es mayor que 400 nm, más
10 preferentemente como máximo 300 nm. La proporción del espesor del recubrimiento B respecto del espesor de las plaquitas de sustrato de aluminio sin recubrir es preferentemente al menos de 2, por ejemplo de 4, 8 o 10. En principio, no es necesario observar ningún límite superior para esta proporción, no obstante, por razones prácticas debe ser como máximo 1000, preferentemente como máximo 500. El espesor promedio de un recubrimiento o una
15 plaquita de sustrato se determina a partir de la media aritmética del espesor máximo y mínimo del recubrimiento o de la plaquita de sustrato. Cuando aquí se hace referencia a "plaquitas de sustrato", recubiertas o no, se refiere a plaquitas de sustrato sin recubrir, a menos que se estipule de otra forma en el punto en cuestión.

De conformidad con la invención, entre la superficie de las plaquitas de sustrato de aluminio y el recubrimiento B, existe un recubrimiento A adicional constituido de al menos un óxido metálico que tiene un bajo índice de refracción
20 de como máximo 1,8, seleccionado del grupo compuesto de SiO_2 , B_2O_3 , MnO_2 , MgO , GeO_2 y Al_2O_3 . Preferentemente, el recubrimiento A comprende al menos 95% en peso, más preferentemente al menos 99% en peso, por ejemplo aproximadamente 100% en peso, de un óxido metálico de este tipo de bajo índice de refracción.

De vez en cuando, los óxidos de metal, los cuales se pueden utilizar para los recubrimientos A, B y C, tienen cierta proporción de componentes secundarios y/o impurezas. Los típicos componentes secundarios de óxidos metálicos son especialmente hidróxidos de metal. Es así que, por ejemplo, un recubrimiento de óxido de hierro puede contener una cierta proporción de hidróxido de hierro. En la presente, los términos "de alto índice de refracción" y "de bajo
25 índice de refracción" se refieren, respectivamente, a materiales que tienen índices de refracción altos y bajos. Los materiales de alto índice de refracción tienen un índice de refracción de al menos 1,9, preferentemente al menos 2,0 y más preferentemente al menos 2,4. Los materiales de bajo índice de refracción tienen un índice de refracción de 1,8 como máximo, preferentemente 1,6 como máximo. El concepto "en lo esencial", cuando se aplica a un componente de una composición, significa que la composición se forma a partir del componente de referencia hasta un grado de al menos 95% en peso, preferentemente hasta un grado de al menos 99% en peso, especialmente
30 preferente hasta un grado de al menos 99% en peso, por ejemplo hasta un grado de aproximadamente 100% en peso.

Los óxidos de metal de alto índice de refracción a prever para el recubrimiento B son óxidos de metal (es decir, de color) absorbentes, selectivamente, de la luz, tales como óxido de hierro (III) (Fe_2O_3 α - y γ -, rojos), óxido de cromo (III) (verde), óxido de titanio (III) (azul, generalmente presente en una mezcla con oxinitruros de titanio y nitruros de titanio) y óxido de vanadio (V) (naranja) y dióxido de titanio y/o óxido de circonio incoloros de alto índice de refracción.
40

El recubrimiento B puede incluir un colorante absorbente selectivamente, preferentemente 0,001% a 5% en peso, más preferentemente 0,01% a 1% en peso. Los colorantes adecuados orgánicos e inorgánicos son aquellos que se pueden incorporar de forma estable dentro de un recubrimiento de óxido metálico.
45

Entre los óxidos de metal de bajo índice de refracción previstos de conformidad con la invención para el recubrimiento A, es preferente el dióxido de silicio. El recubrimiento A tiene preferentemente un espesor de 1 a 100 nm, más preferentemente de 5 a 50 nm, especialmente preferente de 5 a 20 nm. Preferentemente, la distancia entre la superficie de las plaquitas de sustrato y la superficie interior del recubrimiento B es de 100 nm como máximo, más preferentemente de 50 nm como máximo, especialmente preferente de 20 nm como máximo. En virtud de estar el espesor del recubrimiento A o la distancia entre la superficie de las plaquitas de sustrato y el recubrimiento B dentro del intervalo especificado anteriormente, es posible asegurar que las plaquitas de sustrato recubiertas del pigmento de brillo metálico de la invención tienen un alto poder cubriente y, por lo tanto, tienen un valor ΔE a ser posible bajo.
50 De acuerdo con la presente invención, las plaquitas de sustrato presentan un recubrimiento C adicional de un oxihidrato metálico, diferente al recubrimiento B subyacente, seleccionado entre dióxido de silicio, oxihidrato de silicio, óxido de aluminio, oxihidrato de aluminio, óxido de cinc, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de hierro (III) u óxido de cromo (III). Se le da preferencia al dióxido de silicio.
55

El recubrimiento C tiene, preferentemente, un espesor de 10 a 500 nm, más preferentemente de 50 a 300 nm. Mediante la provisión del recubrimiento C, por ejemplo a base de TiO_2 , es posible lograr una mejor interferencia, al mismo tiempo que asegura alto poder cubriente. En el pigmento de brillo metálico de la invención y las plaquitas de sustrato recubiertas, la proporción cuantitativa α de oxígeno no unido al aluminio es, relativo al aluminio, preferentemente de al menos 3, más preferentemente de al menos 4, especialmente preferente de al menos 5. Si α es de al menos 3, se evita la presencia en las plaquitas de sustrato recubiertas de una proporción cuantitativa de oxígeno no unido al aluminio, relativo al aluminio en una proporción estequiométrica de 3/2 (mol/mol). Una mezcla
60
65

de aluminio y compuestos de oxígeno, especialmente Fe_2O_3 , en la cual la proporción cuantitativa α está en el rango de 3/2 puede reaccionar de una manera altamente exotérmica debido a la alta oxofilia del metal de aluminio, bajo algunas circunstancias con efecto explosivo (aluminotermia, reacción termita). Por consiguiente, una mezcla que tiene α en el rango de 3/2 puede constituir un riesgo de inseguridad. Sin embargo, la capacidad de reacción de una mezcla tal se puede reducir mediante el ajuste de la proporción α a una valor mucho mayor o mucho menor que 3/2 (véase la Figura 1). Con el fin de lograr un bajo valor de α , el contenido de aluminio tendría que fijarse en un nivel alto. Esto estaría asociado con la desventaja de que el espesor de las plaquitas de sustrato de aluminio tendría que fijarse en un nivel alto, lo que tendría el efecto de que el poder cubriente de un pigmento de brillo de este tipo se vería reducido en gran medida.

De esta manera, la proporción cuantitativa α se establece, preferentemente, a una valor por encima de 3/2, concretamente ≥ 3 . Como resultado, las plaquitas de sustrato recubiertas y el pigmento de brillo metálico según la invención presentan como mínimo sólo una reactividad muy baja, con al mismo tiempo un alto poder cubriente. La reactividad del pigmento de brillo también se suprime o es despreciablemente bajo cuando la proporción en masa de óxido de hierro (III) cuando está previsto como recubrimiento B, en combinación con una capa C seleccionada de TiO_2 , SnO_2 y Al_2O_3 , es alta en las plaquitas de sustrato recubiertas, preferentemente al menos de 65% en peso, más preferentemente al menos de 70% en peso, especialmente preferente al menos de 75% en peso. No obstante, el contenido de óxido de hierro (III) no debería ser mayor que 99% en peso, preferentemente no mayor que 97% en peso. Además, la reactividad del pigmento de brillo también se suprime o es despreciablemente bajo cuando el contenido de oxígeno no unido al aluminio en el pigmento de brillo metálico es al menos de 50 %mol, preferentemente al menos 52,5 %mol, más preferentemente al menos de 55 mol%, por ejemplo, al menos de 57 %mol. Sin embargo, la proporción cuantitativa de oxígeno no unido al aluminio no debería ser mayor que 59 %mol. El procedimiento según la invención para la elaboración del pigmento de brillo metálico comprende los pasos de proporcionar de plaquitas de sustrato de aluminio eventualmente pasivadas, el recubrimiento de las plaquitas de sustrato de aluminio mediante la descomposición hidrolítica de una o más combinaciones orgánicas metálicas y/o mediante la precipitación de una o más sales metálicas disueltas. Para la elaboración del recubrimiento A se hidrolizan, apropiadamente, unas combinaciones orgánicas metálicas (preferentemente combinaciones orgánicas de silicio) en las cuales los restos orgánicos están unidos a los metales por medio de átomos de oxígeno, en presencia de las plaquitas y un disolvente orgánico en el cual son disolubles las combinaciones metálicas. Para ello es apropiada una pluralidad de disolventes orgánicos, preferentemente isopropanol. En el caso de SiO_2 , la elaboración del recubrimiento A también se puede realizar en medio acuoso.

Son ejemplos preferentes para las combinaciones orgánicas metálicas los acetilcetonatos y, particularmente, alcoholatos, ante todo alcoholatos de $\text{C}_1\text{-C}_4$, por ejemplo isopropanolato de aluminio y tetraetoxisilano (tetraetilortosilicato, TEOS).

La hidrólisis se realiza preferentemente en presencia de una base o un ácido como catalizador. Para ello, por ejemplo son apropiados, en particular, soluciones de amoníaco, además de las lejías alcalinas como la sosa cáustica. Son catalizadores ácidos apropiados, por ejemplo, el ácido fosfórico y ácidos orgánicos como el ácido acético y ácido oxálico.

El agua debe existir al menos en la cantidad estequiométrica necesaria para la hidrólisis, preferente es, sin embargo, una cantidad de 2 a 100 veces, particularmente de 5 a 20 veces.

Referido a la cantidad de agua utilizada, se agrega generalmente 3 a 40 % en volumen, preferentemente 5 a 30 % en volumen de una solución amoniacal acuosa al 25 % en peso.

Para el régimen de temperatura ha quedado demostrado como ventajoso calentar la mezcla reactiva dentro de las 10 a 48 horas paso a paso hasta la temperatura de reflujo. Cuando se utiliza el isopropanol como disolvente, la mezcla se agita, por ejemplo, preferentemente primero a 40° C durante 4 a 20 horas, después a 60° C durante 4 a 20 horas y finalmente a 80° C durante 2 a 8 horas.

En términos de tecnología de proceso, el recubrimiento de plaquitas de sustrato con un recubrimiento A se efectúa apropiadamente de la manera siguiente:

Las plaquitas de sustrato de aluminio, el solvente orgánico, el agua y el catalizador (ácido o preferentemente base, especialmente, por ejemplo, una solución amoniacal acuosa) se cargan inicialmente, y después se añade el compuesto de metal a ser hidrolizado como una sustancia pura o en forma disuelta, por ejemplo de 30% a 70%, preferentemente de 40% a 60% en volumen de solución en el disolvente orgánico. Si el compuesto de metal se añade en una etapa, entonces la suspensión se calienta posteriormente mientras se agita como se describe con anterioridad. Por otro lado, el compuesto de metal se puede dosificar continuamente a una temperatura elevada, en cuyo caso se pueden cargar inicialmente el agua y el amoníaco o se pueden dosificar continuamente de igual forma. Una vez que se ha terminado el recubrimiento, la mezcla de reacción se enfría de nuevo a temperatura ambiente. Con el fin de evitar la formación de aglomerado durante el proceso del recubrimiento, la suspensión puede estar sometida a exigencias mecánicas significativas, como bombeo, agitación vigorosa o a la acción de ultrasonido.

Dado el caso, la etapa del recubrimiento se puede repetir una vez o más de una vez. En caso que la lejía madre tenga una apariencia lechosa opaca, se recomienda recambiarla antes de un nuevo procedimiento de recubrimiento. Las plaquitas de sustrato de aluminio revestidas con el recubrimiento A se pueden aislar de manera sencilla mediante la filtración, lavado con un disolvente orgánico, preferentemente también con los alcoholes usados como disolventes, y posterior secado (generalmente de 20 a 200°C durante 2 a 24 horas).

Para la aplicación de las capas de óxido metálico (B), es posible aplicar capas de α -óxido de hierro y de óxido de cromo mediante la descomposición hidrolítica de sales de hierro (III) tales como el cloruro de hierro (III) y el sulfato de hierro (III) o cloruro de cromo (III) seguidos de la conversión de las capas formadas que contienen hidróxido para la aplicación a las capas de óxido mediante temple. El tratamiento de calor es efectuado preferentemente a una temperatura de 250 a 550° C durante un periodo de 5 a 60 minutos, preferentemente de 350 a 450° C durante un periodo de 10 a 30 minutos. También es posible, de igual forma, conseguir un recubrimiento de óxido de titanio (III) por medio de la hidrólisis del tetracloruro de titanio y la subsecuente reducción mediante amoníaco gaseoso del dióxido de titanio formado. El recubrimiento C puede aplicarse del mismo modo que en el caso de los descritos para los recubrimientos A y B.

Con la ayuda del proceso de producción de conformidad con la invención es posible producir las plaquitas de sustrato recubiertas, que se puedan reproducir en grandes volúmenes de una forma muy sencilla. Se obtienen partículas de pigmento de gran calidad completamente revestidas de los recubrimientos individuales (homogéneos, similares a una película). Además, la presente invención se refiere, en un aspecto adicional, al uso de los pigmentos de brillo metálico descritos con anterioridad para la coloración de pinturas, tintas para imprenta, otras tintas, plásticos, de vidrios, productos de cerámica y formulaciones con fines de cosmética decorativa.

Los pigmentos de brillo de la invención son ventajosamente adecuados para muchos propósitos, tales como la coloración de plásticos, vidrios, productos de cerámica, formulaciones con fines de cosmética decorativa y, en especial, de tintas, tintas para imprenta y tintas para impresiones de seguridad y, ante todo, de pinturas, por ejemplo para la industria automovilística.

Para estos propósitos finales, los pigmentos según la invención también se utilizan ventajosamente en una mezcla con pigmentos transparentes y blancos, cromáticos y negros cubrientes y también con pigmentos de brillo convencionales a base de pigmentos de mica y metálicos recubiertos de óxido metálico y óxidos de hierro en forma de plaquitas.

Los pigmentos de brillo metálico según la invención se pueden producir de forma económica. Tienen un poder cubriente excepcionalmente alto y de esa manera ofrecen una variedad de ventajas para su uso, por ejemplo como pintura en la industria automovilística y de vehículos. Los pigmentos de brillo metálico de conformidad con la presente invención tienen, adicionalmente, baja inflamabilidad. Por consiguiente, cumplen con las reglamentaciones estrictas de protección contra el fuego y con los requisitos de seguridad.

Las figuras 1 y 2 muestran los resultados de los ensayos de combustión en diversas plaquitas de aluminio recubiertas que tienen diferentes proporciones en peso de aluminio (figura 1) y óxido de hierro (III) (figura 2). La clasificación del desempeño para los comportamientos en combustión (eje γ) en función de la proporción de aluminio (figura 1) o de óxido de hierro (III) (figura 2) en las plaquitas de sustrato recubiertas se determina mediante la evaluación del comportamiento de la muestra en el ensayo de combustión que se describe más adelante.

La figura 3 muestra una plaquita recubierta de aluminio. La plaquita de aluminio tiene un espesor muy uniforme y está revestida de una capa de SiO₂ (recubrimiento A, claro) y una capa de óxido de hierro (recubrimiento B, oscuro).

La figura 4 muestra una plaquita de aluminio recubierta que tiene un núcleo de aluminio, una capa de SiO₂ (recubrimiento A, claro) y una capa de óxido de hierro (recubrimiento B, oscuro).

Los ejemplos siguientes se usan para ilustrar la presente invención, sin estar limitada a los mismos.

Ejemplo 1 (delgadas plaquitas de aluminio con recubrimiento grueso de óxido de hierro) (no según la invención)

Primeramente, se recubrieron 50 g de las plaquitas de aluminio (espesor entre 20 nm y 30 nm, $d_{50} = 12 \mu\text{m}$) con 10 g de SiO₂ por medio de un método sol-gel que utiliza tetraetilortosilicato (TEOS). En una balón de destilación con condensador de reflujo y agitador se mezclaron estas plaquitas de aluminio con 500 ml de agua desionizada y se calentaron a 75° C al mismo tiempo que se agitaban. Se ajustó el pH a un valor de 3,2 mediante la adición de una solución de NaOH al 10%. A la mezcla de reacción se añadieron 1016 g de una solución de FeCl₃ al 20%, manteniendo, en lo esencial, constante a 3,2 mediante la adición simultánea de una solución de NaOH al 10%. Al finalizar la adición de la solución de FeCl₃, se agitó la mezcla durante 15 minutos adicionales, con el fin de asegurar la precipitación completa. A continuación, el pH se aumentó a un valor de 7,0 mediante la adición por goteo de una solución de NaOH al 10% durante un periodo de 30 minutos. Después de agitar durante 30 minutos adicionales, el pigmento recubierto se separó de la solución de reacción restante mediante filtración y se lavó hasta quedar libre de sales. Las plaquitas de aluminio recubiertas resultantes fueron secadas a 250° C durante 215 minutos y se pasaron

por un tamiz (con una malla de 25 μm). El producto resultante se sometió a una evaluación de sus propiedades cromáticas y a un ensayo de fuego como se describe más adelante.

Ejemplo 2 (plaquitas de aluminio delgadas con recubrimiento delgado de óxido de hierro (no según la invención))

5 En este ejemplo, de manera análoga al método del ejemplo 1, se produjeron plaquitas de aluminio recubiertas, con la diferencia que, en lugar de 1016 g de la solución de FeCl_3 al 20%, solamente se utilizaron 102 g. El producto resultante se sometió a una evaluación de sus propiedades cromáticas y a un ensayo de fuego como se describe más adelante.

Ejemplo 3 (plaquitas de aluminio delgadas con recubrimiento grueso de óxido de hierro y recubrimiento de óxido de titanio) (según la invención)

10 Este ejemplo se condujo de forma análoga al ejemplo 1 hasta incluida la agitación durante quince minutos después de terminada la adición de la solución de FeCl_3 . A continuación, el pH se ajustó a 2,0 mediante la adición de una solución de HCl al 10%. A la mezcla de reacción se añadieron 412 g de una solución de TiCl_4 al 30%, en el curso de la cual el pH se mantuvo, en lo esencial, constante en 2,0 mediante la adición simultánea de una solución de NaOH al 10%. Al finalizar la adición de la solución de TiCl_4 , la mezcla se agitó durante 15 minutos adicionales, con el fin de asegurar la precipitación completa. Entonces se incrementó el pH a un valor de 7,0 mediante la adición por goteo de una solución de NaOH al 10% durante un período de 30 minutos. Después de agitar durante 30 minutos adicionales, el pigmento recubierto se separó de la solución de reacción restante mediante filtración y se lavó hasta quedar libre de sales. Las plaquitas de aluminio recubiertas resultantes fueron secadas a 250°C y se pasaron por un tamiz (con una malla de 25 μm de tamaño). El producto resultante se sometió a una evaluación de sus propiedades cromáticas y a un ensayo de fuego como se describe más abajo.

Ejemplo comparativo (plaquitas gruesas de aluminio con recubrimiento de óxido de hierro)

25 Primeramente, se recubrieron 50 g de las plaquitas (espesor entre 150 nm y 300 nm, $d_{50} = 18 \mu\text{m}$) con 8,8 g de SiO_2 por medio de un proceso sol-gel con el uso de tetraetilortosilicato (TEOS). En una balón de destilación con condensador de reflujo y agitador, se mezclaron estas plaquitas de aluminio con 500 ml de agua desionizada y se calentaron a 75°C al mismo tiempo que se agitaban. El pH se ajustó a un valor de 3,2 mediante la adición de una solución de NaOH al 10%. Se añadieron 660 g de una solución de FeCl_3 al 20% a la mezcla de reacción, en el curso de la cual el pH se mantuvo, en lo esencial, constante a 3,2 mediante la adición simultánea de una solución de NaOH al 10%. Al finalizar la adición de la solución de FeCl_3 , la mezcla se agitó durante 15 minutos adicionales con el fin de asegurar la precipitación completa. Entonces se incrementó el pH a un valor de 7,0 mediante la adición por goteo de una solución de NaOH al 10% durante un período de 30 minutos. Después de agitar durante 30 minutos adicionales, el pigmento recubierto se separó de la solución de reacción restante mediante la filtración y se lavó hasta quedar libre de sales. Las plaquitas de aluminio recubiertas resultantes fueron secadas a 250°C y pasaron por un tamiz (con una malla de 40 μm). El producto resultante se sometió a una evaluación de sus propiedades cromáticas y a un ensayo de fuego como se describe más abajo.

Ensayo de combustión

40 En cada caso, se mezclaron completamente 20 g de los pigmentos producidos con 13,3 g de aguarrás mineral. Se aplicaron 2 g de esta mezcla a una placa de vidrio y se inflamó. Esta prueba de combustión se registra en video. Las características de fuego se clasifican en una escala del 0 al 5, en donde el 0 significa que existe solamente una ligera quema del aguarrás sin que ocurra ninguna otra reacción adicional.

- 45 1: chispas aisladas durante la quema del disolvente
 2: evolución ligera de chispas durante la quema del disolvente
 3: evolución moderada de chispas durante la quema del disolvente
 4: evolución significativa de chispas y pequeñas explosiones o deflagraciones durante la quema del disolvente, puesta al rojo de la muestra después que se ha quemado el disolvente
- 50 5: fuerte producción de chispas y pequeñas explosiones o deflagraciones durante la quema del disolvente, después que se ha quemado el disolvente y una transformación completa después de quemarse el disolvente.

55 Para medir la diferencia de color total ΔE , una capa de pintura, la cual comprendía el pigmento de brillo metálico según la invención a examinar en una proporción en masa de 18% en peso (peso en seco) se aplicó, en cada caso, a una superficie negra y a una superficie blanca. El espesor de la capa de pintura seca fue de 15 μm . A continuación, se determinó la diferencia de color total ΔE entre las capas de pintura sobre fondo blanco y fondo negro. Los resultados de las mediciones se muestran en la tabla 1.

60 La tabla 1 muestra los resultados para diversos pigmentos de brillo metálico. Las plaquitas de sustrato sin recubrimiento consisten de metal de aluminio. Los números de prueba de 1 a 12 se produjeron de conformidad con las prescripciones de los ejemplos 1, 2 y/o 3 con las modificaciones necesarias para el ajuste de los parámetros específicos individuales (por ejemplo el espesor de los recubrimientos A, B y, si está presente, C). Además de los números de prueba 1 a 12, la tabla 1 muestra los valores para los productos disponibles comercialmente Paliochrom L2800 (de BASF) y Meoxal Orange (de Merck) como ejemplos comparativos.

De la tabla 1 y de la figura 1 se desprende que es posible proporcionar un pigmento no combustible y no explosivo mediante un contenido de metal de aluminio de las plaquitas de sustrato recubiertas, en particular igual a 20% en peso o menos. Esto corresponde a un resultado de 1 o 0 en la prueba de combustión.

5 De la tabla 1 y de la figura 2 se desprende que es posible proporcionar un pigmento no inflamable y no explosivo mediante un contenido de Fe_2O_3 en las plaquitas de sustrato recubiertas, particularmente de 65% en peso o más. Esto corresponde a un resultado de 1 o 0 en el ensayo de combustión.

10 Además, la tabla 1 muestra que los pigmentos de brillo metálico tienen particularmente una pequeña diferencia de color ΔE y, por consiguiente, un alto poder cubriente. La proporción reportada en la tabla se refiere al porcentaje en peso.

Tabla 1

No.	Contenido de Al	Contenido de SiO_2	Contenido de Fe_2O_3	Contenido de TiO_2	Clasificación del desempeño para características del fuego	ΔE	Uso del sustrato de la invención
1	37	14	39	0	5	0.8	yes
2	34	21	35	0	5	0.6	yes
3	26	30	30	0	5	0.8	yes
4	22	25	45	0	4	0.2	yes
5	11	13	68	0	1	0.7	yes
6	6	8	73	0	0	0.4	yes
7	4	5	72	0	0	3.3	yes
8	4	6	45	30	0	15.4	yes
9	37	7	49	0	5	0.4	yes
10	51	6	32	0	4	5.5	no
11	64	4	20	0	2	11.2	no
12	8	3	76	0	0	0.8	yes
Paliocrom L2800	69	1	26.6	nd	3	12.0	no
Meoxal Naranja	27	11	50.9	nd	5	25.0	no

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos de brillo metálico a base de plaquitas de sustrato de aluminio recubiertas,
 5 en donde las plaquitas de sustrato de aluminio tienen un grosor de 1 a 50 nm, preferentemente de 1 a 30 nm, son de estructura monolítica y han sido, eventualmente, pasivadas, y revestidas por al menos de un recubrimiento B constituido de al menos un óxido metálico de alta refracción que tiene un elevado índice de refracción de al menos 1,9,
 en donde el recubrimiento B tiene un grosor de al menos 50 nm y está constituido, en lo esencial, de un óxido metálico de alta índice de refracción, seleccionado al menos uno de óxido de hierro (III), óxido de cromo (III), óxido de vanadio (V), óxido de titanio (III), dióxido de titanio y/u óxido de circonio, y
 10 en donde entre la superficie de las plaquitas de sustrato de aluminio y el recubrimiento B existe al menos un recubrimiento A adicional que reviste las plaquitas de sustrato y está constituido al menos de un óxido metálico que tiene un índice de refracción de 1,8 como máximo, seleccionado del grupo compuesto de SiO₂, B₂O₃, MnO₂, MgO, GeO₂ y Al₂O₃,
 15 en donde las plaquitas de sustrato presentan un recubrimiento C, diferente al recubrimiento B subyacente, de al menos un oxihidrato metálico seleccionado entre dióxido de silicio, oxihidrato de silicio, óxido de aluminio, oxihidrato de aluminio, óxido de cinc, óxido de estaño, dióxido de titanio, óxido de circonio, óxido de hierro (III) u óxido de cromo (III).
- 20 2. Pigmentos de brillo metálico de conformidad con la reivindicación 1, en donde el recubrimiento A está compuesto de SiO₂
3. Pigmentos de brillo metálico de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el recubrimiento A tiene un espesor de 1 a 100 nm
 25
4. Pigmentos de brillo metálico según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las plaquetas de sustrato de aluminio tienen un espesor de 5 a 30 nm, la capa A está formada de SiO₂ de un espesor de 5 a 50 nm y la capa B de Fe₂O₃ en un grosor de 50 a 300 nm.
- 30 5. Un proceso para producir pigmentos de brillo metálico de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:
- proporcionar eventualmente las plaquetas de aluminio de sustrato de aluminio pasivadas, recubrir las
 35 plaquetas de sustrato de aluminio mediante la descomposición hidrolítica de uno o más compuestos orgánicos metálicos y/o mediante la precipitación de una o más sales metálicas disueltas.
6. El uso de los pigmentos de brillo metálico según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la coloración de lacas, tintas para imprenta, otras tintas, plásticos, vidrios, productos cerámicos y formulaciones con fines de cosmética decorativa.
 40

Figura 2

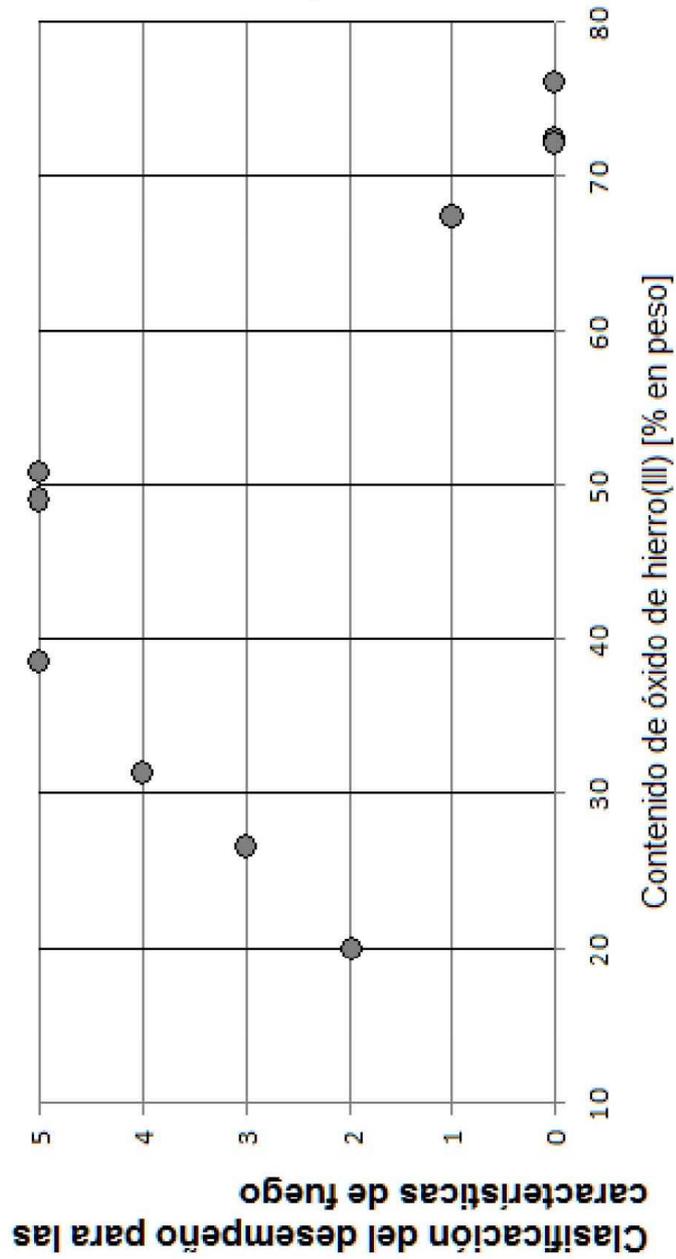


Figura 3

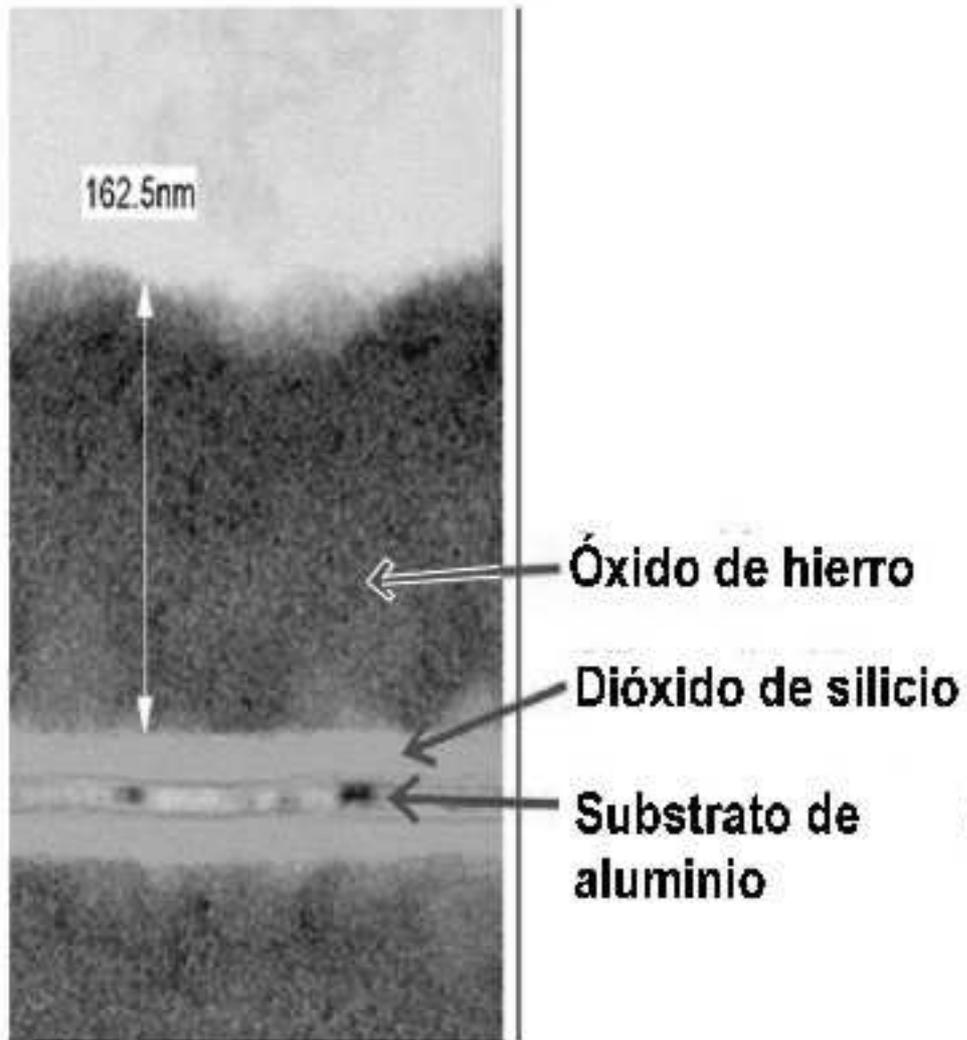


Fig. 4

