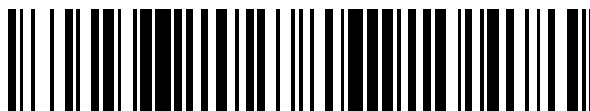


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 048**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2014 PCT/EP2014/001436**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202180**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2014 E 14736282 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 3010980**

54 Título: **Pigmentos de interferencia ópticamente variables, transparentes con propiedades eléctricamente semiconductoras**

30 Prioridad:

**17.06.2013 EP 13003083**

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

**07.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUEGER, REINHOLD**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 641 048 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 interferencia ópticamente variables, transparentes con propiedades eléctricamente semiconductoras

5 La presente invención se refiere a pigmentos de interferencia eléctricamente semiconductores, ópticamente variables, transparentes, en particular pigmentos de interferencia en forma de escama, que contienen una capa deficiente en oxígeno de  $TiO_{2-x}$ , un procedimiento para la producción de pigmentos de este tipo así como el uso de los pigmentos producidos de este modo.

10 Los pigmentos con colores de interferencia dependientes del ángulo (cambio cromático, comportamiento ópticamente variable) tienen hoy en día múltiples aplicaciones para un diseño cromático atractivo en productos de alta calidad como artículos de marca, envases, ropa deportiva, cosméticos y sobre todo elementos característicos de seguridad que no pueden copiarse para productos de seguridad como billetes, tiques, sellos fiscales y similares. Los pigmentos disponibles para ello tienen a menudo una construcción en múltiples capas a partir de diferentes materiales con diferentes índices de refracción sobre materiales portadores adecuados.

15 Aunque las características de seguridad ópticamente variables que pueden obtenerse con estos pigmentos pueden reconocerse fácilmente a simple vista, pero no pueden copiarse, no son suficientes para aplicaciones de alta seguridad como la impresión de billetes, para establecer una seguridad frente a la falsificación. Por tanto, recientemente han empezado a combinarse efectos ópticamente variables a menudo también con efectos funcionales como magnetismo, fluorescencia, conductividad eléctrica o también electroluminiscencia, para poder cumplir mejor los requisitos de protección frente a la falsificación y la imposibilidad de copiado de productos de seguridad. En el caso más sencillo se combinan para ello entre sí pigmentos individuales, que presentan en cada caso diferentes funciones o propiedades cromáticas.

20 Así, por ejemplo, en el documento EP 1 748 903 se describe una característica de seguridad electroluminiscente legible por máquina, en la que en un recubrimiento se aplican conjuntamente pigmentos electroluminiscentes y pigmentos eléctricamente conductores transparentes para generar electroluminiscencia como característica de seguridad oculta. Esto puede ampliarse mezclando pigmentos ópticamente variables en una característica de seguridad visible/oculta combinada. Los pigmentos eléctricamente conductores transparentes usados a este respecto presentan una alta conductividad y están compuestos preferiblemente por mica recubierta con dióxido de estaño dopado con antimonio.

25 También por el documento EP 0 960 912 se conocen aplicaciones, en las que se mezclan pigmentos ópticamente variables con pigmentos eléctricamente conductores a base de mica/ $(Sb,Sn)O_2$  en el medio de aplicación, para combinar entre sí ambos efectos de manera ventajosa.

30 A este respecto, aunque la mica recubierta con  $(Sb,Sn)O_2$  es en su mayor parte transparente, presenta un color propio (color de absorción), aunque claro. Esta dispersión de la luz y la provocada por los pigmentos conductores conducen a cambios de color o a la atenuación del efecto de cambio de color (cambio cromático) en el recubrimiento que contiene los pigmentos.

35 Por tanto, sería ventajoso disponer de pigmentos, que dispongan tanto de propiedades cromáticas ópticamente variables como de una conductividad eléctrica que pueda controlarse fácilmente.

Se conoce que los subóxidos de titanio disponen de una cierta conductividad eléctrica. Por lo demás, por el estado de la técnica se conocen pigmentos, que están recubiertos sobre un material portador adecuado, entre otros también con subóxidos de titanio.

40 Así, por el documento DE 199 53 655 se conocen pigmentos de brillo goniocromáticos, que sobre escamas de silicatos presentan una capa que contiene subóxidos de titanio así como capas adicionales con bajo y alto índice de refracción. Los subóxidos de titanio confieren a los pigmentos un color de absorción azul así como un poder cubriente aumentado. Debido a la superposición de la capa de subóxidos de titanio con varias capas dieléctricas no es de esperar una generación dirigida de una determinada conductividad eléctrica y tampoco forma parte de esta invención.

45 Por el documento EP 1 114 104 se conocen pigmentos ópticamente variables a base de  $SiO_2$ , que sobre el portador de  $SiO_2$  contienen dióxido de titanio, subóxidos de titanio y óxidos u oxinitruros adicionales. La reducción con un agente de reducción sólido confiere a los pigmentos poder cubriente y color de absorción además de la variabilidad óptica. La conductividad eléctrica dado el caso existente de los pigmentos no es el objeto de los estudios.

50 Los pigmentos descritos en los dos documentos mencionados en último lugar presentan colores corporales oscuros, de modo que no son adecuados para recubrimientos transparentes o capas de impresión, en particular sobre un fondo blanco.

5 Según el documento WO 2009/077122 pueden obtenerse pigmentos ópticamente variables con una alta conductividad, que sobre un sustrato compuesto preferiblemente por SiO<sub>2</sub> presentan un recubrimiento eléctricamente conductor, que está compuesto preferiblemente por óxidos de estaño dopado con antimonio. Sin embargo, el color de absorción claro de estos pigmentos puede percibirse todavía como molesto en aplicaciones exigentes, en particular en el campo de alta seguridad. Además, para aplicaciones especiales también son más adecuadas las propiedades semiconductoras que una alta conductividad eléctrica de los aditivos.

10 Por tanto, sigue existiendo la necesidad de pigmentos de interferencia eléctricamente conductores, transparentes, que dispongan de colores de interferencia policromáticos atractivos con una dependencia de ángulo simultánea de los colores de interferencia (comportamiento ópticamente variable) y solo dispongan de un ligero color corporal (color de absorción), en particular no presenten ninguno, y cuyas propiedades eléctricas puedan ajustarse de manera dirigida en el intervalo semiconductor.

Un objetivo de la presente invención es poner a disposición un pigmento de interferencia transparente con colores de interferencia ópticamente variables, policromáticos, y propiedades eléctricamente semiconductoras definidas, que no presente o solo presente una absorción propia extremadamente reducida.

15 Un objetivo adicional de la presente invención consiste en mostrar el uso de tales pigmentos.

Aparte de eso, también es un objetivo de la presente invención poner a disposición un producto de seguridad, que contenga los pigmentos de interferencia descritos.

20 El objetivo de la presente invención se alcanza mediante pigmentos de interferencia en forma de escama, eléctricamente semiconductores, ópticamente variables, transparentes basados en un portador transparente en forma de escama, con al menos una capa que contiene óxido de titanio sobre el portador,

a) presentando el portador en forma de escama un grosor de al menos 80 nm y estando compuesto en al menos el 80% en peso, con respecto a la masa total del portador, por dióxido de silicio y/o dióxido de silicio hidratado, y encontrándose sobre el portador una capa externa de TiO<sub>2-x</sub>, en la que  $0,001 \leq x < 0,05$ , o

b) estando recubierto el portador en forma de escama al menos con un conjunto de capas de

25 - una primera capa de un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ ,

- una segunda capa de un material incoloro con un índice de refracción de  $n < 1,8$  y un grosor de capa geométrico de  $\geq 50$  nm, así como

- una tercera capa externa de un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ ,

estando compuesta al menos la tercera capa externa por TiO<sub>2-x</sub> y siendo  $0,001 \leq x < 0,05$ .

30 Por lo demás, el objetivo de la invención se soluciona mediante el uso de los pigmentos de interferencia descritos anteriormente en pinturas, barnices, tintas de impresión, plásticos, sensores, aplicaciones de seguridad, revestimientos de suelo, materiales textiles, láminas, materiales cerámicos, vidrios, papel, para el marcado láser, en el aislamiento térmico, como fotosemiconductor, en formulaciones que contienen pigmento, preparaciones de pigmento y preparados en seco.

35 Adicionalmente, el objetivo de la presente invención también se soluciona mediante un producto de seguridad, que contiene los pigmentos de interferencia según la invención.

40 El objeto de la presente invención es un pigmento de interferencia en forma de escama, ópticamente variable, eléctricamente semiconductor, transparente, que se basa en un portador en forma de escama y está recubierto con una o más capas ópticamente activas, en las que en cada caso al menos la capa externa del recubrimiento sobre el portador está compuesta por un óxido de titanio de la composición TiO<sub>2-x</sub>, siendo válido:  $0,001 \leq x < 0,05$ . En el caso de una composición de este tipo no se trata de un subóxido de titanio, sino más bien de un dióxido de titanio deficiente en oxígeno. Dado que la formación de óxidos de titanio, subóxidos de titanio o fases de Magneli como TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O, Ti<sub>3</sub>O, Ti<sub>6</sub>O o Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> de bajo peso molecular siempre va acompañada de una absorción propia de las capas que contienen los mismos, es especialmente significativo según la presente invención, que la capa compuesta por TiO<sub>2-x</sub> no contenga tales óxido de titanio, subóxidos de titanio o fases de Magneli de bajo peso molecular. De manera especialmente preferible una composición de la capa de TiO<sub>2-x</sub> es desde TiO<sub>1,96</sub> hasta TiO<sub>1,99</sub>, siendo válido:  $0,01 \leq x \leq 0,04$ .

La transparencia T de pigmentos de interferencia puede ajustarse a través de valores de luminosidad L\* de

## ES 2 641 048 T3

recubrimientos, que contienen los pigmentos de interferencia, a tipos de barniz negro/blanco. Las mediciones tienen lugar en el espacio de color CIEL\*a\*b\* por medio de un aparato de medición adecuado, por ejemplo un dispositivo ETA (STEAG-ETA Optic GmbH, Inc.). Las mediciones se realizan en el ángulo de color corporal de 45°/90° en cada caso sobre la carta de barniz recubierta en blanco y negro. A este respecto, la transparencia T que puede determinarse se comporta inversamente proporcional al poder cubriente y puede determinarse según la siguiente igualdad:

$$T = (L^*_{45/90/blanco} - L^*_{45/90/negro})/100$$

(Determinación del poder cubriente DV según Hofmeister (Colorimetric evaluation of pearlescent pigments, Congress "Mondial Couleur 85", Monte Carlo, 1985 según la igualdad  $DV = 100/(L^*_{45/90/blanco} - L^*_{45/90/negro})$ ).

10 Los pigmentos de interferencia según la invención presentan una transparencia de >0,35, preferiblemente de > 0,40 determinada según la igualdad mencionada anteriormente.

15 Los pigmentos de interferencia según la invención presentan preferiblemente solo un color corporal muy escaso y preferiblemente ningún color corporal (color de absorción). Una dimensión para el color corporal representa la medición mencionada anteriormente del valor de L\* con un ángulo de 45°/90° sobre la carta de barniz blanca. Dado que cada color corporal disminuye la reflexión sobre blanco y con ello el valor de L\* que puede obtenerse y los pigmentos de interferencia según la invención únicamente pueden presentar de un color corporal muy escaso a ningún color corporal, el valor de L\* sobre blanco con 45°/90° (=45°/0°) de los pigmentos según la invención con una aplicación de pigmento de 5 g/m<sup>2</sup> se encuentra a un valor de L\* ≥ 70 y con ello muy alto.

20 Como "en forma de escama" se denominan pigmentos o materiales portadores, cuando su forma externa se corresponde a una figura plana, que presenta con su lado superior y lado inferior dos superficies que se encuentran casi paralelas entre sí, cuya extensión en longitud y anchura representa la mayor extensión del pigmento o del material portador. La distancia entre las superficies mencionadas, que representa el grosor de la escama, presenta por el contrario una extensión más escasa.

25 A este respecto, la extensión de los pigmentos en longitud y anchura asciende a entre 2 y 250 μm, preferiblemente entre 2 y 100 μm, y en particular entre 5 y 60 μm. También representa el valor, que habitualmente se denomina como el tamaño de partícula de los pigmentos de interferencia. Este como tal no es crucial, sin embargo se prefiere una distribución de tamaño de partícula ajustada de los pigmentos de interferencia según la invención. Se prefiere especialmente una proporción fina reducida. A este respecto, la proporción de partículas con un tamaño de partícula por debajo de 10 μm se encuentra a <5% en peso, con respecto al peso total de los pigmentos. El valor de d<sub>90</sub> se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 40 hasta 45 μm.

35 El tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula pueden determinarse a través de diferentes métodos habituales en la técnica. Sin embargo, de manera preferible se emplea según la invención el método de difracción láser en un procedimiento habitual por medio de un dispositivo Malvern Mastersizer 2000, APA200 (producto de la empresa Malvern Instruments Ltd., RU). Este procedimiento tiene la ventaja de que pueden determinarse el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula al mismo tiempo en condiciones habituales.

El tamaño de partícula así como el grosor de partículas individuales puede determinarse además con ayuda de imágenes de SEM (microscopio electrónico de barrido). En estos pueden determinarse el tamaño de partícula y el grosor de partícula geométrico mediante una medición directa. Para la determinación de valores promedio se valoran al menos 1000 partículas por separado y se promedian los resultados.

40 El grosor de los pigmentos de interferencia asciende a entre 0,3 y 4 μm, en particular entre 0,5 y 3 μm.

Los pigmentos de interferencia según la invención presentan un factor de forma (razón de longitud o anchura con respecto a grosor) en el intervalo de desde 2:1 hasta 500:1, preferiblemente en el intervalo de desde 20:1 hasta 300:1.

45 Como "eléctricamente semiconductor" en sentido de la presente invención se considera un pigmento cuando presenta una resistencia al polvo específica en el intervalo de desde 0,1 hasta 100 MegaOhm\*cm. Preferiblemente, los pigmentos de interferencia según la invención presentan una resistencia al polvo específica en el intervalo de desde 1 hasta 80 MegaOhm\*cm, en particular en el intervalo de desde 10 hasta 60 MegaOhm\*cm. Los valores indicados en este caso se refieren a intensidades de campo de hasta 10 V/mm, refiriéndose la intensidad de campo a la tensión de medición aplicada.

50 A este respecto, la medición de la resistencia al polvo específica tiene lugar de modo que en un tubo de vidrio acrílico con un diámetro de 2 cm se comprime una cantidad de en cada caso 0,5 g de pigmento con ayuda de un

peso de 10 kg con un sello metálico contra un electrodo metálico. En los pigmentos prensados de este modo se mide la resistencia eléctrica R. Del grosor de capa L del pigmento comprimido se obtiene la resistencia específica  $\rho$  según la siguiente relación:

$$\rho = R \cdot \pi \cdot (d/2)^2 / L \text{ (Ohm} \cdot \text{c)}.$$

- 5 Los pigmentos ópticamente variables son aquellos pigmentos, que con diferentes ángulos de iluminación y/o de visión dejan una distinta impresión de color y/o luminosidad visualmente perceptible. En el caso de distintas impresiones de color esta propiedad se denomina como cambio cromático. Preferiblemente presentan los pigmentos ópticamente variables según la invención con al menos dos diferentes ángulos de iluminación y/o de visión al menos dos y como máximo cuatro, pero preferiblemente menos de dos diferentes ángulos de iluminación y/o de visión dos o menos de tres diferentes ángulos de iluminación y/o de visión tres colores discretos ópticamente distinguibles de manera inequívoca. Preferiblemente, en cada caso solo están presentes los tonos de color discretos y ningún tono intermedio, lo que significa que con diferentes ángulos de visión puede reconocerse un cambio evidente de un color a otro color. Sin embargo, también son adecuadas formas de realización que en el caso de un cambio del ángulo de visión muestran un gradiente de color.
- 10
- 15 En una primera forma de realización (a) el pigmento de interferencia en forma de escama, transparente según la presente invención está compuesto por un portador en forma de escama, que presenta un grosor de al menos 80 nm y está compuesto en al menos el 80% en peso, con respecto a la masa total del portador, por dióxido de silicio y/o dióxido de silicio hidratado, estando recubierto el portador con al menos una capa, que está compuesta por  $\text{TiO}_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$  y representando esta capa al menos la capa externa sobre el portador.
- 20 El portador en forma de escama está compuesto en al menos el 80% en peso, con respecto a la masa total del sustrato, por dióxido de silicio y/u óxido de silicio hidratado. Preferiblemente, el portador está compuesto en del 95 a casi el 100% en peso por óxido de silicio y/u óxido de silicio hidratado, pudiendo estar contenidas únicamente trazas o escasas proporciones porcentuales de iones ajenos.
- 25 Tales portadores también se denominan como escamas de  $\text{SiO}_2$ , incluso cuando contienen proporciones de óxido de silicio hidratado. Son altamente transparentes e incoloros. Presentan superficies planas y muy lisas y un grosor de capa homogéneo. Debido al procedimiento de producción preferido descrito a continuación para las escamas de  $\text{SiO}_2$ , estas presentan en las superficies laterales bordes de rotura agudos, que pueden presentar evaginaciones dentadas afiladas. Se prefieren especialmente portadores, que presentan una distribución de tamaño de partícula ajustada, en particular aquellos en los que la proporción de grano fino está minimizada, tal como ya se ha descrito anteriormente.
- 30
- En la variante más simple de la primera forma de realización de la presente invención el pigmento según la invención está compuesto por el portador que contiene  $\text{SiO}_2$  descrito anteriormente y una capa que envuelve el portador de  $\text{TiO}_{2-x}$  en la composición mencionada anteriormente y con las dimensiones mencionadas anteriormente. Debido a la construcción en capas simple se prefiere especialmente esta variante de la primera forma de realización.
- 35 A este respecto, puede estar presente  $\text{TiO}_{2-x}$  tanto en la modificación de anatasa así como en la de rutilo. El producto de partida para la producción de tales pigmentos son pigmentos de  $\text{SiO}_2$  en forma de escama, recubiertos con  $\text{TiO}_2$ , que están disponibles comercialmente y por ejemplo se distribuyen con el nombre comercial Colorstream® por Merck KGaA Darmstadt. Sin embargo, pigmentos de este tipo también pueden producirse según el procedimiento descrito en el documento WO 93/08237. Sin embargo, los pigmentos producidos de manera análoga a este procedimiento no han de contener colorantes disueltos o no disueltos. Las escamas de portador se generan a partir del material de precursor de  $\text{SiO}_2$  correspondiente, preferiblemente inorgánico, (por ejemplo, disolución de vidrio soluble de sodio) en un procedimiento en banda, aplicándose el precursor sobre la banda, con ácido se convierte en la forma oxídica o en el óxido hidratado, solidifica y a continuación se desprende de la banda. El grosor de capa geométrico de las escamas se ajusta a través de la cantidad de aplicación o grosor de capa en húmedo de la capa de precursor, lo que es posible de manera muy precisa. A continuación, las escamas de  $\text{SiO}_2$  se recubren con  $\text{TiO}_2$  según un procedimiento químico en húmedo descrito igualmente en el documento WO 93/08237. A este respecto, el  $\text{TiO}_2$  puede estar presente en la modificación de anatasa o la de rutilo. La conversión de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{TiO}_{2-x}$  según la presente invención se describe a continuación.
- 40
- 45
- El tamaño de partícula de las escamas de portador de  $\text{SiO}_2$  se encuentra en el mismo intervalo que los tamaños de partícula indicados anteriormente para los pigmentos de interferencia según la invención, concretamente en el intervalo entre 2 y 250  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 2 y 100  $\mu\text{m}$ , y en particular entre 5 y 60  $\mu\text{m}$ . El grosor de las escamas de portador asciende a al menos 80 nm y hasta 4  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 80 nm a 1  $\mu\text{m}$ , en particular 80-700 nm, y de manera muy especialmente preferible de 180 a 550 nm. En el caso de un grosor por debajo de 80 nm con una única capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  sobre el portador no se garantizaría un comportamiento cromático ópticamente variable de los pigmentos que se generan. Los grosores de portador de más de 4  $\mu\text{m}$  conducen, en particular en el caso de una construcción en múltiples capas, a pigmentos de interferencia muy gruesos, que en los medios de aplicación solo pueden orientarse difícilmente y con ello igualmente reducen el comportamiento ópticamente variable.
- 50
- 55

En una segunda variante de la primera forma de realización el portador en forma de escama está compuesto igualmente en al menos el 80% en peso, con respecto a la masa total del portador, por dióxido de silicio y/o dióxido de silicio hidratado, y sobre el portador está aplicada una sucesión de capas de al menos tres capas,

- estando compuesta una primera capa por un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ ,

5 - estando compuesta una segunda capa por un material incoloro con un índice de refracción de  $n < 1,8$ , así como

- estando compuesta una tercera capa externa por un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ ,

estando compuesta al menos la tercera capa externa por  $TiO_{2-x}$  y siendo  $0,001 \leq x < 0,05$ .

Los materiales adecuados para la primera y segunda capa se explican a continuación.

10 Sin embargo, al menos la tercera capa externa está compuesta por  $TiO_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$ . Esta capa representa al igual que una capa de  $TiO_2$  estequiométrico, una capa incolora de un material con alta refracción, dado que  $TiO_{2-x}$  al igual que  $TiO_2$  presenta un índice de refracción en el intervalo de desde 2,0 hasta 2,7. El índice de refracción concreto del material depende en particular también de la modificación de cristales, en la que está presente el  $TiO_{2-x}$ . A este respecto la modificación de rutilo presenta un mayor índice de refracción que la modificación de anatasa y por tanto se prefiere. Esto es válido para todas las formas de realización de la presente invención.

En una segunda forma de realización de la presente invención (b) sobre un portador en forma de escama se encuentra un conjunto de capas de al menos tres capas de materiales incoloros de alternamente mayor y menor índice de refracción, según la reivindicación 1, estando compuesta al menos la tercera capa externa por  $TiO_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$ .

20 Con respecto a la segunda variante de la primera forma de realización la segunda forma de realización de la presente invención se diferencia por presentar otros materiales portadores y una limitación del grosor de capa de la segunda capa de un material incoloro con un índice de refracción de  $n < 1,8$ .

25 Como material portador para la segunda forma de realización se consideran escamas de mica, escamas de caolín, sericita o talco, escamas de vidrio, escamas de borosilicato, escamas de  $Al_2O_3$  naturales o sintéticas o mezclas de dos o más de las mismas. Se prefieren especialmente escamas de mica naturales o sintéticas. El tamaño de partícula de las escamas de portador se encuentra en el mismo intervalo que los tamaños de partícula indicados anteriormente para los pigmentos de interferencia según la invención, concretamente en el intervalo entre 2 y 250  $\mu m$ , preferiblemente entre 2 y 100  $\mu m$ , y en particular entre 5 y 60  $\mu m$ . El grosor de estas escamas de portador se encuentra en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,5  $\mu m$ , en particular en el intervalo de desde 0,3 hasta 1  $\mu m$ .

30 Debido a la diferencia de las escamas de portador en la segunda forma de realización de la presente invención no puede garantizarse un comportamiento ópticamente variable de los pigmentos de interferencia resultantes mediante el material portador. Por tanto, el segundo recubrimiento en el conjunto de capas sobre el portador, que está compuesto por un material incoloro con un índice de refracción de  $n < 1,8$ , presenta un grosor de capa geométrico (grosor de capa en seco) de al menos 50 nm, en particular en el intervalo de desde 50 hasta 300 nm y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 120 hasta 250 nm. Este gran grosor de capa de la capa con baja refracción conduce en todos los materiales portadores mencionados anteriormente a un comportamiento cromático ópticamente variable de los pigmentos resultantes, cuando los grosores de capa de las capas con alta refracción ( $n \geq 1,8$ ) se ajustan a los mismos.

40 Como material para la segunda capa de un material con un índice de refracción de  $n < 1,8$  se consideran tanto para la primera así como para la segunda forma de realización de la presente invención  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , óxido de silicio hidratado, óxido de aluminio hidratado,  $MgF_2$ , o mezclas de dos o más de los mismos. Preferiblemente se emplean  $SiO_2$ , dióxido de silicio hidratado o mezclas de los mismos. En la primera forma de realización únicamente el grosor de capa de esta capa no está especialmente limitado, sino que puede encontrarse en el intervalo de desde 1 hasta 300 nm, preferiblemente de 50 a 250 nm.

45 El material incoloro con un índice de refracción  $\geq 1,8$  para la primera capa en el conjunto de capas sobre las escamas de portador puede seleccionarse de  $TiO_2$ , dióxido de titanio hidratado,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$  y/o fases mixtas de los mismos, o igualmente de  $TiO_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$ . Esto es válido tanto para la primera así como para la segunda forma de realización de la presente invención.

50 Preferiblemente, este material se selecciona de  $TiO_2$ , dióxido de titanio hidratado o  $TiO_{2-x}$ . A este respecto,  $TiO_2$  y  $TiO_{2-x}$  están presentes en cada caso en fase cristalina, concretamente en la modificación de anatasa o la de rutilo.

Debido al mayor índice de refracción se prefiere la modificación de rutilo.

A este respecto se prefiere tanto la variante, en la que la primera capa en el conjunto de capas sobre las escamas de portador está compuesta por  $\text{TiO}_2$ , así como la variante, en la que todas las capas de un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$  están compuestas por  $\text{TiO}_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$ .

5 Los grosores de capa de todas las capas de un material con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ , es decir, de las primeras y terceras capas en el conjunto de capas de la primera y segunda forma de realización, ascienden, independientemente de los materiales correspondientes, a en cada caso de 50 a 200 nm, en particular de 60 a 100 nm, y dependiendo de la combinación cromática deseada de los colores de interferencia de los pigmentos según la invención se ajusta profesionalmente.

10 El experto en la técnica sabe que una modificación de rutilo de  $\text{TiO}_2$  puede favorecerse mediante dotación de la capa con  $\text{SnO}_2$  o mediante la imprimación de una capa de  $\text{TiO}_2$  con una capa de  $\text{SnO}_2$ . Esto también es válido para la capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  deficiente en oxígeno según la presente invención. Por tanto, de manera ventajosa entre el portador en forma de escama transparente y la capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  y/o directamente por debajo de cada capa de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_{2-x}$  en los conjuntos de capas correspondientes de la primera y segunda forma de realización de la presente invención se encuentra una capa adicional de  $\text{SnO}_2$ .

Para la inducción de una fase cristalina de rutilo en la capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  o la capa de  $\text{TiO}_2$  es suficiente que esté presente una capa de  $\text{SnO}_2$  con muy escaso grosor de capa por debajo de la capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  o de la capa de  $\text{TiO}_2$ . Por tanto, el grosor de capa geométrico de esta capa de  $\text{SnO}_2$  se encuentra en el intervalo de desde 0,5 hasta 15 nm, en particular desde 1 hasta 10 nm, por lo que esta capa representa una capa ópticamente inactiva.

20 De manera alternativa o adicionalmente a una capa de  $\text{SnO}_2$  de este tipo puede la capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  y/o la capa de  $\text{TiO}_2$  en una forma de realización preferida estar dotada con del 0,1 al 3% en moles de Sn.

Las primeras hasta las terceras capas en el conjunto de capas sobre las escamas de portador de la primera y segunda forma de realización de la presente invención representan preferiblemente en cada caso todas las capas ópticamente activas. Como capas ópticamente activas en los pigmentos de interferencia se consideran las capas que debido a su grosor óptico (producto del grosor geométrico y el índice de refracción del material) pueden proporcionar un aporte independiente al color de interferencia. A este respecto, puede tratarse en cada caso de la potenciación, la atenuación o también la extinción de la reflexión de luz de una determinada longitud de onda. Este es el caso de los materiales con alta refracción ( $n \geq 1,8$ ) a partir de un grosor de capa geométrico de aproximadamente 10 nm, por el contrario, en materiales con baja refracción ( $n < 1,8$ ) solo a partir de un grosor de capa geométrico de aproximadamente 20 nm. Únicamente la capa de un material con un índice de refracción  $< 1,8$  en la primera forma de realización de la presente invención no tiene que satisfacer necesariamente esta condición, pero de manera ventajosa si lo hace.

Con respecto a las capas ópticamente activas no se consideran por ejemplo recubrimientos posteriores habituales, que pueden ser tanto de naturaleza inorgánica así como orgánica y que cuando se necesita posibilitan que los pigmentos tengan una mejor incorporación en los correspondientes medios de aplicación.

Las variantes en ambas formas de realización de la presente invención, en las que tanto la primera así como la tercera capa en el conjunto de capas sobre las escamas de portador están compuestas por  $\text{TiO}_{2-x}$ , tienen en particular la ventaja de que la conductividad eléctrica de las capas de  $\text{TiO}_{2-x}$  correspondientes puede diseñarse de manera diferente. Dado que en cada una de estas capas ha de convertirse de manera separada  $\text{TiO}_2$  en  $\text{TiO}_{2-x}$ , mediante el diseño en cada caso diferente de las condiciones para la reacción de reducción necesaria puede ser que el déficit de oxígeno en las capas individuales sea de diferente magnitud. En el caso de una reducción del déficit de oxígeno en la primera capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  se aumenta la transparencia del pigmento total adicionalmente, sin que se reduzca gravemente la conductividad total del pigmento de interferencia según la invención, dado que la conductividad de los pigmentos se determina esencialmente mediante la conductividad de la capa externa.

45 La producción de los pigmentos de interferencia según la invención tiene lugar esencialmente del mismo modo que la producción de pigmentos de interferencia habituales, que tiene lugar mediante la aplicación de materiales con alta y/o baja refracción en capas sobre escamas de portador adecuadas. Con respecto a la capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  al menos externa, se trata térmicamente un pigmento de interferencia en forma de escama, transparente, que está compuesto por un portador en forma de escama, transparente, recubierto, que presenta sobre su superficie externa una capa de  $\text{TiO}_2$ , en una fase gaseosa con adición de un gas reductor durante un espacio de tiempo en el intervalo de desde 5 hasta 60 minutos, convirtiéndose el  $\text{TiO}_2$  en  $\text{TiO}_{2-x}$  y siendo  $0,001 \leq x < 0,05$ . De manera especialmente preferible se ajusta x en el intervalo de  $0,01 \leq x \leq 0,04$ .

El procedimiento para la generación de tales capas de  $\text{TiO}_{2-x}$  se describe en mayor detalle en la solicitud de patente EP 13 003 084.4 del mismo solicitante presentada en paralelo. En este sentido se remite al contenido de esta

solicitud de patente.

El material de partida para el procedimiento para la producción de una capa de  $TiO_{2-x}$  sobre los pigmentos de interferencia según la invención es un pigmento de interferencia en forma de escama, que está compuesto por un portador en forma de escama, que está recubierto al menos en su superficie externa con una capa de  $TiO_2$ .

- 5 Como capa de  $TiO_2$  o  $TiO_x$  se denomina en este caso también un material o una capa, que está compuesto total o mayoritariamente por dióxido de titanio hidratado, porque un secado de la capa de óxido hidratado correspondiente sin calcinación no siempre conduce de manera segura a una capa de dióxido de titanio, sino que están compuestos por dióxido de titanio hidratado o pueden presentar una composición mixta de dióxido de titanio y dióxido de titanio hidratado. La capa de dióxido de titanio aplicada y secada puede someterse al siguiente procedimiento descrito  
10 directamente tras el secado, sin embargo, en primer lugar también puede calcinarse a una mayor temperatura bajo aire y en una etapa adicional tratarse de manera reductora.

La producción de pigmentos de interferencia, que están recubiertos sobre un portador al menos con una capa externa de  $TiO_2$ , tiene lugar según el procedimiento habitual para la producción de pigmentos de interferencia preferiblemente por medio de procedimientos químicos en húmedo. Estos se describen por ejemplo en los  
15 documentos DE 14 67 468, DE 19 59 998, 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 31 51 355, DE 32 11 602 y DE 32 35 017.

Para esto se suspenden las escamas de sustrato en agua. A este respecto, la aplicación de una capa de  $TiO_2$  tiene lugar preferiblemente de manera análoga al procedimiento descrito en el documento US 3.553.001. A este respecto, se añade una disolución de sal de titanio acuosa lentamente a una suspensión del pigmento que va a recubrirse, la  
20 suspensión se calienta hasta de 50 a 100°C y el valor de pH se mantiene casi constante en el intervalo de desde 0,5 hasta 5,0 mediante una adición simultánea de una base, por ejemplo una disolución de hidróxido de aluminio acuosa o una disolución de hidróxido de álcali acuosa. Cuando se logra el grosor de capa de  $TiO_2$  deseado sobre las escamas de pigmento, se detiene la adición de la disolución de sal de titanio y de la base. Dado que la adición de la disolución de sal de titanio tiene lugar tan lentamente, que tiene lugar una precipitación casi completa del producto de hidrólisis sobre las escamas de pigmento, no se producen prácticamente precipitaciones secundarias. El  
25 procedimiento se conoce como procedimiento de titulación.

En el caso de un sistema de múltiples capas según la variante 2 de la primera forma de realización o según la segunda forma de realización de la presente invención tiene lugar la aplicación de la capa con baja refracción de un material con un índice de refracción de  $n < 1,8$ , en la que se trata preferiblemente de una capa de  $SiO_2$  (puede estar  
30 compuesta por dióxido de silicio, dióxido de silicio hidratado o una mezcla de los mismos), por ejemplo tal como sigue:

Para la aplicación de una capa de  $SiO_2$  se emplea por regla general una disolución de vidrio soluble de sodio o potasio. La precipitación de una capa de dióxido de silicio o dióxido de silicio hidratado tiene lugar a un valor de pH en el intervalo de desde 6 hasta 10, preferiblemente desde 7 hasta 9.

- 35 Preferiblemente, a este respecto se suspenden las partículas de portador ya recubiertas con una capa, que está compuesta por  $TiO_2$ ,  $TiO_{2-x}$  o materiales incoloros con alta refracción distintos mencionados en agua y la suspensión se calienta hasta una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta 100°C. El valor de pH se ajusta en el intervalo de desde 6 hasta 10 y se mantiene constante mediante la adición simultánea de un ácido mineral diluido, por ejemplo de HCl,  $HNO_3$  o  $H_2SO_4$ . A esta suspensión se le añade una disolución de vidrio soluble de sodio o potasio.  
40 En cuanto se ha obtenido el grosor de capa deseado de  $SiO_2$  sobre el sustrato recubierto, se detiene la adición de la disolución de silicato y la preparación se sigue agitando durante 0,5 horas adicionales.

De manera alternativa, un recubrimiento hidrolítico con  $SiO_2$  también puede tener lugar mediante el uso de compuestos de silicio orgánicos, como por ejemplo TEOS, en un procedimiento catalizado ácido o básico mediante una reacción sol-gel. A este respecto también se trata de un procedimiento químico en húmedo.

- 45 Como la capa ópticamente activa más externa se aplica en cada caso una capa de  $TiO_2$ .

La conversión de la capa de  $TiO_2$  en  $TiO_{2-x}$  tiene lugar en condiciones reductoras débiles en el flujo de gas. A esto se le suministra un gas reductor y los pigmentos contenidos se tratan térmicamente a lo largo de un espacio de tiempo de desde 5 hasta 60 minutos.

- 50 Si el pigmento de partida presenta una estructura de múltiples capas de al menos tres capas, estando compuestas tanto la primera así como la tercera capa del conjunto de capas por  $TiO_2$ , tal como se ha descrito anteriormente, entonces puede tener lugar la conversión de la capa de  $TiO_2$  correspondiente en una capa de  $TiO_{2-x}$  de tal manera que cada una de las capas individuales de manera separada se convierte en una capa de  $TiO_{2-x}$ , cuya composición satisface la condición  $0,001 \leq x < 0,05$  (la ocupación con todas las demás capas tiene lugar entonces en cada caso



- tras la etapa de reducción). Sin embargo también es posible, convertir únicamente la tercera capa externa de  $\text{TiO}_2$  mediante el tratamiento reductor mencionado en una capa de  $\text{TiO}_{2-x}$ . En sentido de una alta economía de procedimiento se prefiere la última variante, dado que el procedimiento de aplicación químico en húmedo de las tres capas del conjunto de capas correspondiente no tiene que interrumpirse y la transparencia de los pigmentos resultantes presenta valores especialmente altos, cuando únicamente la capa externa de los pigmentos de interferencia presenta una composición de  $\text{TiO}_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$ .
- 5
- Es ventajoso, cuando los pigmentos se mantienen en movimiento en el caso de la reducción. A este respecto, el tratamiento térmico puede tener lugar por ejemplo en un horno giratorio estanco a los gases con transmisión del flujo de gas o en un reactor de lecho fluidificado con transmisión de la mezcla de gas a través de la capa fluidificada.
- 10 Según la invención es especialmente importante, que en el caso de la reducción de  $\text{TiO}_2$  no se formen óxidos de titanio, subóxidos de titanio o fases de Magneli de bajo peso molecular. Por tanto, la reducción tiene lugar en condiciones reductoras muy débiles de manera controlada. De este modo se reduce por ejemplo el contenido de gas reductor en la mezcla de gas frente a condiciones de reducción habituales generales.
- 15 La proporción de gas reductor en la mezcla de gas se encuentra en el intervalo de desde el 0,05 hasta el 10% en volumen, con respecto al volumen total de la mezcla de gas. A este respecto, la proporción de gas reductor se escalona dependiendo de la temperatura de reacción.
- 20 La temperatura de reacción empleada se encuentra en el intervalo de desde  $400^\circ\text{C}$  hasta  $800^\circ\text{C}$  y con ello también es comparativamente moderada. Cuanto mayor se elija la temperatura de reacción, menor tendrá que ser la proporción de gas reductor en la mezcla de gas, para que no se llegue a la configuración de subóxidos de titanio. Por el contrario, en el caso de una menor temperatura de reacción en el intervalo mencionado anteriormente puede seleccionarse un mayor contenido de gas reductor en la mezcla de gas.
- 25 De este modo, la proporción de gas reductor en la mezcla de gas a una temperatura de reacción de  $400^\circ\text{C}$  puede ascender a del 5 al 10% en volumen, mientras que a una temperatura de reacción de  $800^\circ\text{C}$  únicamente puede encontrarse en el intervalo de desde el 0,05 hasta  $<5\%$  en volumen.
- En particular se realizan en detalle preferiblemente las siguientes sintonizaciones de temperatura de reacción y proporción de gas reductor en la mezcla de gas:
- $T \leq 550^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $\leq 500^\circ\text{C}$ : proporción de gas reductor: 5-10% en volumen, en particular 5-8% en volumen,
- $T \leq 650^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $\leq 600^\circ\text{C}$ : proporción de gas reductor: 2-5% en volumen,
- $T \leq 750^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $\leq 700^\circ\text{C}$ : proporción de gas reductor: 1-2% en volumen,
- 30  $T \leq 800^\circ\text{C}$ , proporción de gas reductor: 0,05-1% en volumen.
- Cumpliendo con las condiciones mencionadas para la reducción no se llega a la configuración de subóxidos de titanio en la capa de  $\text{TiO}_2$ , sino únicamente a la configuración de un déficit de oxígeno, de modo que la capa que se genera presenta la composición de  $\text{TiO}_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$ . En el difractograma de rayos X de las muestras de pigmento correspondientes únicamente puede encontrarse la modificación de cristales anatasa y/o rutilo.
- 35 Como gas reductor pueden emplearse hidrógeno, amoníaco o compuestos hidrocarbonatados con de 1 a 4 átomos de C ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ). El experto en la técnica conoce estos como gases reductores, sin embargo, por lo demás se emplean por regla general con una mayor proporción en el flujo de gas. Como compuestos hidrocarbonatados  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  se consideran en particular metano, etileno o acetona. Como gases portadores se consideran en particular nitrógeno o argón, que representan los componentes adicionales de la mezcla de gas. De manera especialmente preferible, se emplea gas inerte ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) con la proporción escasa de hidrógeno mencionada anteriormente.
- 40 Los pigmentos de interferencia según la invención también pueden mantenerse mediante calcinación de los pigmentos de partida a vacío. Sin embargo, en este caso son más difíciles de controlar las condiciones reductoras y con ello la composición final de la capa de  $\text{TiO}_{2-x}$ . Por este motivo no se prefiere un tratamiento reductor a vacío.
- 45 Tras el tratamiento térmico se enfrían los pigmentos de interferencia obtenidos o bien en las condiciones reductoras presentes o bajo gas protector y se clasifican.
- El objeto de la presente invención también es el uso de los pigmentos de interferencia según la invención en pinturas, barnices, tintas de impresión, plásticos, sensores, aplicaciones de seguridad, revestimientos de suelo, materiales textiles, láminas, materiales cerámicos, vidrios, papel, para el marcado láser, en el aislamiento térmico,

como fosemiconductor, en formulaciones que contienen pigmento, preparaciones de pigmento y preparados en seco. Debido a su comportamiento ópticamente variable, su alta intensidad de color de interferencia y transparencia, los pigmentos según la invención son muy adecuados para emplearse para la pigmentación de medios de aplicación del tipo mencionado anteriormente, únicamente debido a sus propiedades cromáticas. A este respecto se emplean del mismo modo que los pigmentos de interferencia habituales. Sin embargo, es especialmente ventajoso, que aparte de las propiedades cromáticas atractivas también presenten propiedades eléctricamente semiconductoras, que los hacen adecuados en particular para el empleo en aplicaciones técnicas, que requieren recubrimientos eléctricamente semiconductores, pero también muy especialmente para la aplicación en diferentes productos de seguridad, que de vez en cuando para el examen de características de seguridad requieren pigmentos en recubrimientos eléctricamente conductores o semiconductores. Tales productos de seguridad son por ejemplo billetes de banco, cheques, tarjetas de crédito, acciones, pasaportes, documentos de identidad, carnés de conducir, entradas, señales de obliteración, timbres fiscales, etc., para nombrar solo unos pocos.

En el caso del empleo de los pigmentos en barnices y pinturas son posibles todos los campos de aplicación conocidos por el experto en la técnica, como por ejemplo barnices en polvo, barnices para automóviles, tintas de impresión para la impresión en huecograbado, impresión litográfica, impresión serigráfica, o impresión flexográfica así como barnices en aplicaciones exteriores. Para la producción de tintas de impresión es adecuado un gran número de aglutinantes, en particular del tipo solubles en agua, pero también que contienen disolventes, por ejemplo basados en acrilatos, metacrilatos, poliésteres, poliuretanos, nitrocelulosa, etilcelulosa, poliamida, poli(butirato de vinilo), resinas fenólicas, resinas melamínicas, resinas maleínicas, almidón o poli(alcohol vinílico). En el caso de los barnices puede tratarse de barnices a base de agua o disolventes, estando sujeta la selección de los componentes de barniz al conocimiento general del experto en la técnica.

Los pigmentos según la invención pueden emplearse de manera igualmente ventajosa para la producción de plásticos y láminas eléctricamente semiconductores, concretamente para todas las aplicaciones conocidas por el experto en la técnica, que requieren una semiconductividad eléctrica. A este respecto, son adecuados como plásticos todos los plásticos habituales, por ejemplo durómeros y plásticos termoplásticos. A este respecto, los pigmentos según la invención están sujetos a las mismas condiciones que los pigmentos de brillo perlado o de interferencia habituales. Por tanto, las peculiaridades de la introducción en plásticos se describen por ejemplo en R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff, J. Weitzel, Perlglanzpigmente, Curt Vincentz Verlag, 1996, 83 y siguientes.

Los pigmentos según la invención también son adecuados para la producción de preparaciones de pigmento que pueden fluir y preparados en seco, que contienen uno o más pigmentos según la invención, dado el caso pigmentos o colorantes, aglutinantes adicionales y opcionalmente uno o más aditivos. Por preparados en seco también han de entenderse preparados, que contienen del 0 al 8% en peso, preferiblemente del 2 al 8% en peso, en particular del 3 al 6% en peso, de agua y/o un disolvente o mezcla de disolventes. Los preparados en seco están presentes preferiblemente como perlas, microgránulos, gránulos, virutas, salchichas o briquetas y presentan tamaños de partícula de aproximadamente 0,2 a 80  $\mu\text{m}$ .

Debido a sus propiedades semiconductoras y cromáticas pueden emplearse los pigmentos de interferencia según la invención con una especial ventaja por ejemplo en superficies decorativas equipadas de manera antiestática. Aparte de las propiedades eléctricas que pueden controlarse bien mediante el procedimiento de producción son los pigmentos de interferencia según la invención transparentes, sin absorción propia, de alta intensidad de color de interferencia y muestran un cambio de color inequívoco de los colores de interferencia en diferentes ángulos de visión, de modo que pueden usarse de manera óptima para la dotación cromática para capas dieléctricas que por lo demás son transparentes, en campos de aplicación descritos anteriormente y no tienen que mezclarse con colorantes absorbentes u otros pigmentos de efecto, para conferir al medio de aplicación aparte de las propiedades semiconductoras también una dotación cromática atractiva manteniendo la transparencia del medio de aplicación. La combinación de colores de interferencia ópticamente atractivos, un cambio de color bien visible con diferentes ángulos de visión y propiedades semiconductoras con una alta transparencia en total en un único pigmento hace que los pigmentos de interferencia según la invención sean especialmente adecuados para la aplicación en productos de seguridad. Disponen de colores de interferencia atractivos y un cambio de color ópticamente atractivo en el intervalo colores policromáticos nítidos, por ejemplo cambios dorado-verde, cambios rojo-verde o cambios azul-verde, que antes no estaban disponibles para pigmentos semiconductores con al mismo tiempo alta transparencia en el visible e intervalo infrarrojo cercano. Dado que se trata en el caso de los pigmentos según la invención de no pigmentos de efecto absorbentes, pueden combinarse con pigmentos de interferencia, que disponen de la misma construcción en capas y la misma dotación cromática de los colores de interferencia y facultativamente disponen incluso del mismo cambio cromático, pero en vez de la capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  o de las capas de  $\text{TiO}_{2-x}$  presentan exclusivamente capas de  $\text{TiO}_2$ , sin problemas y de manera muy ventajosa en aplicaciones de seguridad.

De esta manera pueden establecerse características de seguridad combinadas, que están compuestas por ejemplo por dos campos adyacentes, de los cuales uno en un recubrimiento contiene un pigmento de interferencia según la presente invención, mientras que el campo contiguo contiene en un recubrimiento un pigmento de interferencia convencional del mismo tamaño, composición, construcción en capas y color de interferencia en el ángulo de brillo a  $90^\circ$  con la única diferencia que ninguna de las capas de  $\text{TiO}_2$  del pigmento comparativo satisface la condición de

- TiO<sub>2-x</sub> con  $0,001 \leq x < 0,05$ , sino que está compuesto por TiO<sub>2</sub> estequiométrico. Mientras que la dotación cromática en el ángulo de brillo a 90°C y incluso las capturas de microscopio electrónico de los pigmentos en el primer y segundo campo son completamente unánimes, se diferencian ambos campos por sus propiedades eléctricas, que pueden identificarse en el con campo recubierto con los pigmentos de interferencia según la invención con detectores mediante por ejemplo la medición de la resistencia eléctrica de la capa en el caso de corriente continua o alterna, el número dieléctrico, la absorción o reflexión de campos magnéticos de alta frecuencia o mediante la absorción de microondas como característica de seguridad oculta. Al inclinar del producto que presenta la característica de seguridad frente a la fuente de luz muestra el campo con el pigmento según la invención sin embargo un segundo color de interferencia nítido, mientras que el campo comparativo adopta una dotación cromática no policromática (blanca-gris), en caso de que no estén presentes otros colorantes en este campo. Sin embargo, si los pigmentos de interferencia se diferencian en ambos campos únicamente en el caso de estar presente una semiconductividad eléctrica en el pigmento según la invención y por lo contrario disponen de los mismos colores de interferencia y cambios cromáticos, se diferencian los campos de prueba únicamente con respecto a sus propiedades eléctricas.
- 15 Por supuesto también son posibles combinaciones similares con pigmentos de interferencia en campos comparativos, que disponen únicamente de las mismas propiedades cromáticas, pero de una construcción en capas diferente. Aparte de eso son posibles diversas características de seguridad, en las que pueden emplearse conjuntamente los pigmentos de interferencia según la invención o bien directamente en el mismo campo o bien en campos adyacentes con pigmentos de interferencia de distintos colores.
- 20 De manera especialmente preferible, la aplicación de los pigmentos de interferencia según la invención tiene lugar en productos de seguridad, que para su examen se exponen a la influencia de un campo electromagnético. En una aplicación de este tipo los pigmentos de interferencia según la invención muestran por ejemplo una atenuación o también una reflexión de campos electromagnéticos de alta frecuencia así como una modificación controlada de la densidad de flujo eléctrico en un recubrimiento por lo demás dieléctrico en el campo eléctrico. Esto también es el caso en concentraciones de pigmento por debajo del umbral de percolación. En el caso del examen de características de seguridad invisibles para productos de seguridad es esto especialmente ventajoso, dado que los pigmentos de interferencia según la invención pueden usarse por ejemplo para la desviación de líneas de campo en campos eléctricos, por lo que puede lograrse una potenciación local del campo electromagnético (un denominado "punto caliente"). Con ayuda de puntos calientes de este tipo pueden hacerse brillar por ejemplo sustancias electroluminiscentes. Por tanto, el objeto de la presente invención también es un producto de seguridad, que contiene los pigmentos de interferencia según la invención.

La concentración de los pigmentos de interferencia según la invención en el medio de aplicación correspondiente depende de las propiedades deseadas en el mismo con respecto a la dotación cromática y conductividad eléctrica y puede seleccionarse por el experto en la técnica en cada caso basándose en formulaciones habituales.

- 35 Aunque los pigmentos de interferencia según la invención disponen de propiedades ópticamente atractivas y eléctricamente semiconductoras y con ello pueden emplearse como únicos pigmentos de efecto en las aplicaciones más diversas, por supuesto es posible y según el propósito de aplicación también ventajoso, mezclarlos, si es necesario, con colorantes orgánicos y/o inorgánicos (en particular con pigmentos blancos o policromáticos) y/o materiales eléctricamente conductores y/u otros, pigmentos de efecto eléctricamente no conductores o emplearlos junto con estos en una aplicación, por ejemplo un recubrimiento.

- Aparte de eso también pueden mezclarse entre sí en diferentes combinaciones cromáticas o con diferentes propiedades semiconductoras, cuando se obtengan ventajas de ello para la aplicación. En particular también pueden ser ventajosas mezclas de dos o más pigmentos de interferencia distintos entre sí, en los que cada uno presenta al menos una capa, que corresponde a la composición de TiO<sub>2-x</sub> con  $0,001 \leq x < 0,05$ , diferenciándose los pigmentos de interferencia individuales en el material portador, en la composición material de las capas, en el número de las capas, en el color de interferencia, en el cambio cromático y/o en la conductividad eléctrica. A este respecto no necesariamente tienen que ser ópticamente variables todos estos pigmentos de interferencia y con ello representan pigmentos de interferencia según la invención. Más bien, una parte de estos pigmentos de interferencia también puede estar compuesta por pigmentos de interferencia según la solicitud de patente EP 13 003 084.4 del mismo solicitante presentada en paralelo.

Las razones de mezclado en todas las mezclas descritas anteriormente no están limitadas, siempre y cuando las propiedades ventajosas de los pigmentos según la invención mediante los pigmentos ajenos no se vean afectadas negativamente. Los pigmentos según la invención pueden mezclarse en cualquier razón con aditivos, cargas y/o sistemas de aglutinantes habituales para la aplicación.

- 55 Los pigmentos según la invención presentan colores de interferencia policromáticos, atractivos, ópticamente variables de alta intensidad de color y propiedades eléctricamente semiconductoras, son transparentes y casi libres o completamente libres de absorción propia concretamente hasta en el intervalo del infrarrojo cercano. Por tanto, aparte de las aplicaciones habituales de pigmentos semiconductores son adecuados en particular para la generación

de múltiples características de seguridad visibles e invisibles en aplicaciones de seguridad.

La presente invención ha de explicarse a continuación mediante ejemplos, pero no debe limitarse a los mismos.

**Ejemplos:**

**Ejemplo 1:**

- 5 Se suspenden 100 g de escamas de SiO<sub>2</sub> molidas y clasificadas con un grosor de 520 nm (tamaño de partícula de 10-60 μm) en 1900 ml de agua desmineralizada. A la suspensión se le añaden, en el medio ácido a 75°C con agitación, lentamente 100 ml de una disolución de 0,75 g de HCl concentrado y 8,5 g de SnCl<sub>4</sub> en agua. Mediante la adición simultánea de sosa cáustica se mantiene el valor de pH constantemente a 1,8. A continuación se sigue agitando durante 30 min adicionales a 75°C, después de esto se recubre con TiO<sub>2</sub>, a pH 1,5, mediante una adición  
 10 lenta de una disolución de TiCl<sub>4</sub> acuosa (400 g/l de TiCl<sub>4</sub>) y mantener constante el valor de pH con sosa cáustica al 32%. El recubrimiento se interrumpe tras lograr el producto final cromático deseado. A continuación, se enfría con agitación hasta temperatura ambiente y se neutraliza la mezcla de reacción. Se filtran los pigmentos obtenidos a través de un embudo Büchner, se lavan con agua y se secan a 140°C.

Los pigmentos secados se someten a un tratamiento térmico en las condiciones expuestas en la tabla 1.

- 15 Se obtiene un polvo de pigmento blanquecino, que tras la colocación en un recubrimiento sobre un cartón negro con un ángulo de visión agudo muestra un color de interferencia intensamente cobrizo y con un ángulo plano muestra un color de interferencia intensamente verde.

Tabla 1:

Tratamiento térmico en condiciones reductoras

Ejemplo	Atmósfera	Temperatura	Duración	Transparencia	L*
				T	45/90 (p)
2 (comp.)	aire	750°C	30 min	47	84
3 (comp.)	N <sub>2</sub>	800°C	30 min	43	83
4 (inv.)	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (0,5% de H <sub>2</sub> )	700°C	30 min	39	76
5 (inv.)	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (0,5% de H <sub>2</sub> )	800°C	30 min	38	75
6 (inv.)	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (5% de H <sub>2</sub> )	500°C	30 min	43	82
7 (comp.)	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (5% de H <sub>2</sub> )	800°C	30 min	31	65

20 **Ejemplo 8:**

Examen de las propiedades eléctricas en la película de barniz:

- Los pigmentos obtenidos tras el tratamiento térmico según la tabla 1 se dispersan en barniz NC (12% de colodión/acrilato de butilo en una mezcla de disolvente). Con la preparación de barniz se recubren láminas de PET. La concentración de los pigmentos en la capa de barniz seca asciende al 48,1% en peso, el grosor de capa de la  
 25 capa de barniz a 50 μm. Tras el secado de las capas de barniz se mide la resistencia superficial con una tensión de medición de 1000 V, con ayuda de un electrodo de lengüeta de resorte (1 cm de distancia de electrodos, longitud 10 cm). Los resultados se representan en la tabla 2. Una película de barniz comparativa sin pigmento conductor muestra una resistencia específica de > 10<sup>12</sup> Ohm.

**Ejemplo 9:**

Examen de las propiedades colorísticas:

5 Se dispersan muestras de los pigmentos según la tabla 1 en barniz NC según el ejemplo 8 (1,7% en peso de pigmento en el barniz). Entonces, el barniz se extiende con un grosor de capa en húmedo de 500 µm sobre cartas de cartulina negras/blancas y se seca. La capa seca tiene un grosor de 40 µm y una concentración másica de pigmento (PMK) del 12,3%. Entonces, las cartas se miden con un espectrofotómetro (ETA-Optik de la empresa Steag Optik) en reflexión con los siguientes ángulos:

45°/90° sobre negro y blanco, 40°/150° (ángulo de visión plano) así como 80°/110° (ángulo de visión agudo) sobre negro, representando el ángulo de 90° la perpendicular al plano de la carta.

10 Entonces, a partir de los datos en bruto de las mediciones se determinan los valores de L\*, a\*, b\*. El valor de L\* sobre blanco es una medida para el color corporal del pigmento. La diferencia de los valores con un ángulo de visión agudo y plano es una medida para el cambio cromático. Los valores se exponen igualmente en la tabla 2.

Tabla 2:

Resistencias y valores colorimétricos de los pigmentos

Ejemplo	L*a*b*(s)		Resistencia
	40°/150°	80°/110°	
2 (comp.)	169,5/-66,0/67,6	139,1/39,1/76,8	> 1 TOhm
3 (comp.)	174,7/-72,2/74,1	137,8/34,6/79,0	> 1 TOhm
4 (inv.)	169,4/-68,5/78,8	135,0/35,1/88,9	44 MOhm
5 (inv.)	170,0/-67,0/73,6	137,2/35,0/83,6	48 MOhm
6 (inv.)	176,5/-72,4/73,0	138,1/39,1/74,5	37 MOhm
12 (comp.)	165,4/-64,6/66,3	132,4/32,8/68,3	17 MOhm

**Ejemplo 10 (comparación)**

15 Sistema de 3 capas con capa intermedia de SiO<sub>2</sub>:

20 Se suspenden 150 g de mica (tamaño de partícula de 10-60 µm) en 2 l de agua desmineralizada. A esta suspensión, a 75°C, se le dosifica lentamente una disolución de SnCl<sub>4</sub> clorhídrica (5,3 g SnCl<sub>4</sub>) y 280 ml de una disolución de TiCl<sub>4</sub> acuosa (400 g de TiCl<sub>4</sub>/l). El valor de pH se mantiene constantemente a 1,8 durante la adición completa con disolución de NaOH. Tras la finalización de la adición se sigue agitando durante 30 min adicionales a 75°C para completar la precipitación.

Después de esto se ajusta el valor de pH de la suspensión con sosa cáustica a 7,5 y se le dosifican lentamente 1140 ml de una disolución de vidrio soluble de bicarbonato (aproximadamente el 14% en peso de SiO<sub>2</sub>) a 75°C. El valor de pH se mantiene constante con ácido clorhídrico al 10%. Tras la finalización de la adición se sigue agitando durante 30 min adicionales a 75°C.

25 Para la precipitación de la capa de TiO<sub>2</sub> externa se vuelve a ajustar el valor de pH a 1,8 y se le dosifican lentamente 5 g de SnCl<sub>4</sub> en disolución clorhídrica con agitación. A continuación, se añade disolución de TiCl<sub>4</sub> hasta lograr el producto final cromático deseado (aproximadamente 220 ml de disolución de TiCl<sub>4</sub>, 400 g de TiCl<sub>4</sub>/l).

A continuación, se enfría la suspensión, se filtra el pigmento obtenido, se lava con agua y después de esto se calcina durante 30 min a 800°C bajo aire.

30 Se obtiene un polvo de pigmento blanquecino, que tras la colocación en un recubrimiento sobre un cartón negro con un ángulo de visión agudo muestra un color de interferencia intensamente rojizo-violeta y con un ángulo plano muestra un color de interferencia intensamente dorado. La luminosidad del pigmento (L\* 45°/90° sobre blanco) asciende a 85, la transparencia T es de 46. El examen de las propiedades eléctricas no da como resultado una

conductividad (resistencia específica  $< 10^{12}$  Ohm).

**Ejemplo 11**

Pigmento semiconductor con sistema de 3 capas:

5 Se calcinan 10 g del pigmento del ejemplo 10 en un horno de tubo durante 30 min a 500°C bajo gas inerte (5% de H<sub>2</sub>) y después de esto se enfrían bajo nitrógeno hasta temperatura ambiente. En el trazo de barniz sobre un cartón negro, el pigmento muestra una combinación cromática casi sin cambios frente al pigmento del ejemplo 10. La luminosidad del pigmento (L\* 45°/90° sobre blanco) asciende a 81, la transparencia T es de 40. El examen de las propiedades eléctricas según el ejemplo 8 da como resultado una resistencia específica de 40 MOhm.

10 Para la revisión de la modificación de TiO<sub>2</sub> se realizan difractogramas de rayos X del pigmento obtenido. Estos muestran el óxido de titanio en la modificación de rutilo y ninguna fase de subóxido de titanio.

**Ejemplo 12 (comparación):**

Pigmento fuertemente reducido con color corporal oscuro:

15 El pigmento del ejemplo 1 se calcina bajo gas inerte a 800°C durante 45 minutos. Se obtiene un pigmento con un color corporal más oscuro. A partir del pigmento se producen láminas de barniz y tipos de barniz según los ejemplos 8 y 9 y se miden. La resistencia de la lámina asciende a 17 MOhm, la transparencia es de 31. El pigmento muestra un buen cambio de color al observarlo con un ángulo plano y agudo, pero unido a un color corporal pardusco-gris, que interfiere en la impresión de color sobre un fondo blanco. Por el contrario, los pigmentos según la invención tienen un color corporal tan escaso, que al observarlos sobre un fondo blanco no destacan. La resistencia eléctrica de la lámina de barniz, que contiene el pigmento según el ejemplo 12, solo es insignificamente menor que las resistencias de las láminas de barniz con los pigmentos de interferencia transparentes según la invención. Para recubrimientos antiestáticos-disipativos son todas las resistencias lo suficientemente bajas.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Pigmentos de interferencia en forma de escama, eléctricamente semiconductores, ópticamente variables, transparentes basados en un portador transparente en forma de escama, con al menos una capa que contiene óxido de titanio sobre el portador,
- 5 a) presentando el portador en forma de escama un grosor de al menos 80 nm y estando compuesto en al menos el 80% en peso, con respecto a la masa total del portador, por dióxido de silicio y/o dióxido de silicio hidratado, y encontrándose sobre el portador una capa externa de  $TiO_{2-x}$ , en la que  $0,001 \leq x < 0,05$ , o
- b) estando recubierto el portador en forma de escama al menos con un conjunto de capas de
- una primera capa de un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ ,
- 10 - una segunda capa de un material incoloro con un índice de refracción de  $n < 1,8$  y un grosor de capa geométrico de  $\geq 50$  nm, así como
- una tercera capa externa de un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ ,
- estando compuesta al menos la tercera capa externa por  $TiO_{2-x}$  y siendo  $0,001 \leq x < 0,05$ .
2. Pigmentos de interferencia según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso del portador transparente en forma de escama se trata de
- 15 a) escamas de  $SiO_2$ , o
- b) escamas de mica, escamas de caolín, sericita o talco, escamas de vidrio, escamas de borosilicato, escamas de  $Al_2O_3$  naturales o sintéticas o mezclas de dos o más de las mismas.
3. Pigmento de interferencia según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque está compuesto por un portador en forma de escama, que está compuesto en al menos el 80% en peso, con respecto a la masa total del portador, por dióxido de silicio y/o dióxido de silicio hidratado, y una capa que envuelve el portador de  $TiO_{2-x}$ .
- 20 4. Pigmento de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende un portador en forma de escama, que está compuesto en al menos el 80% en peso, con respecto a la masa total del portador, por dióxido de silicio y/o dióxido de silicio hidratado, y una sucesión de capas de al menos tres capas sobre el portador,
- 25 - estando compuesta una primera capa por un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ ,
- estando compuesta una segunda capa por un material incoloro con un índice de refracción de  $n < 1,8$ , así como
- estando compuesta una tercera capa externa por un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ ,
- estando compuesta al menos la tercera capa externa por  $TiO_{2-x}$  y siendo  $0,001 \leq x < 0,05$ .
- 30 5. Pigmento de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material incoloro con un índice de refracción  $\geq 1,8$  se selecciona de  $TiO_2$ , dióxido de titanio hidratado,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$  y/o fases mixtas de los mismos.
6. Pigmento de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$  está compuesto por  $TiO_2$  o  $TiO_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$  y está presente en la modificación de cristales de rutilo.
- 35 7. Pigmento de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material incoloro con un índice de refracción de  $n < 1,8$  se selecciona de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , óxido de silicio hidratado, óxido de aluminio hidratado,  $MgF_2$ , o de mezclas de dos o más de los mismos.
8. Pigmento de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque cada capa está compuesta por un material incoloro con un índice de refracción de  $n \geq 1,8$ , por  $TiO_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$ .
- 40 9. Pigmento de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la capa de  $TiO_{2-x}$

está dotada con del 0,1 al 3% en moles de Sn.

- 5 10. Uso de pigmentos de interferencia en forma de escama, eléctricamente semiconductores, ópticamente variables, transparentes según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 en pinturas, barnices, tintas de impresión, plásticos, sensores, aplicaciones de seguridad, revestimientos de suelo, materiales textiles, láminas, materiales cerámicos, vidrios, papel, para el marcado láser, en el aislamiento térmico, como fotosemiconductor, en formulaciones que contienen pigmento, preparaciones de pigmento y preparados en seco.
11. Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque los pigmentos de interferencia se emplean con colorantes orgánicos y/o inorgánicos y/o materiales eléctricamente conductores y/o pigmentos de efecto eléctricamente no conductores en la mezcla.
- 10 12. Uso según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque los pigmentos de interferencia se usan en una mezcla de dos o más pigmentos de interferencia distintos entre sí, de los cuales cada uno presenta una capa de  $\text{TiO}_{2-x}$  con  $0,001 \leq x < 0,05$ , diferenciándose estos pigmentos de interferencia en el material portador, en la composición de las capas, en el número de las capas, en el color de interferencia, en el cambio cromático y/o en la conductividad eléctrica.
- 15 13. Uso según una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque los pigmentos de interferencia se emplean en productos de seguridad, que se exponen a la influencia de un campo electromagnético.
14. Producto de seguridad, que contiene pigmentos de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.
- 20 15. Producto de seguridad según la reivindicación 14, caracterizado porque se trata de un billete de banco, un cheque, una tarjeta de crédito, una acción, un pasaporte, un documento de identidad, un carné de conducir, una entrada, una señal de obliteración o un timbre fiscal.