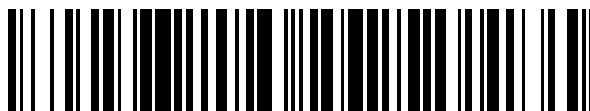


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 134**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014** **E 14199293 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018** **EP 3034564**

54 Título: **Pigmentos de efecto de gran transparencia, gran cromatismo y gran brillantez, procedimiento para su preparación y uso de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRÜNER, MICHAEL;
KAUPP, GÜNTER y
SCHNEIDER, RALPH**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 662 134 T3

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

DESCRIPCIÓN

Pigmentos de efecto de gran transparencia, gran cromatismo y gran brillantez, procedimiento para su preparación y uso de los mismos

5

[0001] La presente invención se refiere a pigmentos de efecto transparentes que comprenden un sustrato no metálico en forma de laminilla y un recubrimiento aplicado sobre el mismo, en que el recubrimiento comprende al menos una capa espaciadora, a un procedimiento para la preparación de los pigmentos de efecto transparentes, así como al uso de los mismos

10

[0002] Los pigmentos multicapa que, basados en un sustrato no metálico en forma de laminilla, comprenden al menos una sucesión de capas en la que se alternan capas de refringencia alta, baja y alta, se conocen, por ejemplo, de los documentos EP 1572812 A1, EP 1213330 A1, EP 1025168 B2, EP 1621585 A2, EP 0948572 A1, EP 0950693 A1, EP 1306412 A1, EP 1587881 A2, EP 2632988 A1 o EP 1474486 A2. Dependiendo del grosor de capa óptico de la capa de baja refringencia, los pigmentos multicapa pueden presentar, según el ángulo de observación, un gran cambio de color como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1375601 A1, EP 1281732 A1, EP 0753545 A2 y US 2004/0003758 A1. Todas las solicitudes citadas anteriormente tienen en común que en la sucesión de capas hay presente una capa de baja refringencia de un óxido metálico de baja refringencia como, por ejemplo, óxido de silicio.

20

[0003] En comparación con los pigmentos de efecto con solo una única primera capa idéntica, los pigmentos multicapa se caracterizan por un mayor brillo y, en su caso, un mayor cromatismo, en lo que se da por supuesto el mismo sustrato y el mismo tamaño de partículas.

25

[0004] El documento EP 1422268 A2 da a conocer un pigmento con una estructura multicapa, en que este pigmento presenta dos o más capas de óxido metálico, en que el al menos un metal (ión metálico) de la capa de óxido metálico se elige del grupo compuesto de cerio, estaño, titanio, hierro, cinc y circonio. El fin de esta solicitud son pigmentos de gran cromatismo y gran brillantez que presenten los menos y más pequeños poros posibles en su recubrimiento. Según el documento EP 1422268 A2, un volumen de poros pequeño debería garantizar un recubrimiento de alta calidad óptica.

30

[0005] El objetivo de la presente invención es poner a disposición un pigmento de gran cromatismo y gran brillo que no presente ningún color de absorción o el menor posible y presente una alta estabilidad mecánica, así como alta estabilidad a productos químicos y que a la vez pueda prepararse con poco empleo de material y de manera sencilla.

35

[0006] El documento EP 1422268 A2 se refiere a pigmentos iridiscentes de gran brillantez y gran cromatismo. El documento US 8.585.818 B1 da a conocer copos de perlita recubiertos. El documento EP 1375601 A1 se refiere a pigmentos con cinco capas. El documento WO 03/006558 A2 da a conocer pigmentos multicapa basados en copos de vidrio.

40

[0007] Este objetivo se consigue mediante la puesta a disposición de un pigmento de efecto transparente según la reivindicación 1.

45

[0008] Con "interrumpidas" se indica según la invención que las capas 2 y 3 están espaciadas o mantenidas a distancia por la capa espaciadora

[0009] Con el término general "óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico" se indica según la invención "óxido metálico y/o hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico". Esto se aplica también cuando se especifica el metal o el ión metálico, por ejemplo, como (ión de) titanio, (ión de) hierro, (ión de) estaño, (ión de) circonio, etc.

50

[0010] Según una variante preferida, la capa opcional 1 se encuentra directamente sobre el sustrato no metálico en forma de laminilla, la capa 2 a continuación directamente sobre la capa 1 y la capa 3 a continuación sobre la capa 2, en que las capas 2 a 3 están interrumpidas por una capa espaciadora.

55

[0011] Según otra variante preferida, la capa 2 se encuentra directamente sobre el sustrato no metálico en forma de laminilla y la capa 3 a continuación sobre la capa 2, en que las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora.

[0012] Las variantes preferidas del pigmento de efecto transparente se indican en las reivindicaciones subordinadas 2 a 9.

[0013] Además, el objetivo se consigue mediante la puesta a disposición de un procedimiento para la preparación del pigmento de efecto transparente según la invención, en que el procedimiento se compone de las etapas siguientes:

- (i) aplicación opcional de una capa no calcinada, que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, sobre un sustrato no metálico en forma de laminilla,
- 10 (ii) aplicación secuencial de tres capas no calcinadas A, B y C, en cada caso de o con al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que las capas A, B y C se disponen directamente unas sobre otras y en que el al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico aplicado en la capa B es distinto, en cuanto al ión metálico, del ión o los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos de la capa A y/o la capa C,
- 15 (iii) calcinación del producto obtenido en la etapa (ii) a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 1.000 °C con la obtención del pigmento de efecto transparente que comprende al menos una capa espaciadora.

[0014] Alternativamente, el objetivo se consigue mediante la puesta a disposición de un procedimiento para la preparación de un pigmento de efecto transparente según la invención, en que el procedimiento se compone de las etapas siguientes:

- (i) aplicación secuencial de dos capas no calcinadas B y C, en cada caso de o con al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, sobre un sustrato no metálico calcinado con un recubrimiento monocapa o multicapa, en que las capas B y C se disponen directamente unas sobre otras y en que el al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico aplicado en la capa B es distinto, en cuanto al ión metálico, del ión o los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de la capa C y/o de la capa que limita directamente con la capa B en dirección hacia el sustrato.
- (ii) calcinación del producto obtenido en la etapa (i) a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 1.000 °C con la obtención del pigmento de efecto transparente que comprende al menos una capa espaciadora.

[0015] Además, es objeto de la invención el uso del pigmento de efecto transparente según la invención en formulaciones cosméticas, plásticos, películas, materiales textiles, materiales cerámicos, vidrios, pinturas, tintas de impresión, otras tintas, barnices y/o barnices en polvo.

[0016] El objetivo en que se basa la invención se consigue además mediante la puesta a disposición de un objeto, en que el objeto presenta al menos un pigmento de efecto transparente según la invención.

[0017] Los sustratos no metálicos en forma de laminillas para recubrir según la invención son preferentemente transparentes, es decir, al menos parcialmente permeables a la luz visible. Por parcialmente transparentes se entiende según la invención que el coeficiente de cubrición D_q , definido como

$$D_q = \frac{L_{25}^{*25\text{negro}}}{L_{25}^{*25\text{blanco}}}$$

es preferentemente < 0,35, con mayor preferencia < 0,28, con preferencia especial < 0,22 y con preferencia muy especial < 0,20. A este respecto, el coeficiente de cubrición se determina mediante aplicaciones de barniz sobre tarjetas de cubrición blancas y negras (Byko-Chart 2853, de Byk-Gardner) con un barniz de nitrocelulosa (barniz mixto bronce Dr. Renger Erco 2615e; de Morton) mezclado con el 10 % en peso del correspondiente sustrato, según la sección IIc "Comparación de la cubrición". En ello, $L_{25}^{*25\text{negro}}$ o $L_{25}^{*25\text{blanco}}$ son los valores de luminosidad medidos con un ángulo de 25 ° sobre el fondo negro o blanco de las tarjetas de cubrición blancas y negras, preferentemente con el aparato medidor de color multiángulo BYK-mac de Byk-Gardner.

[0018] Los sustratos no metálicos en forma de laminillas pueden elegirse del grupo compuesto de laminillas de mica natural, laminillas de mica sintética, laminillas de vidrio, laminillas de SiO₂, laminillas de Al₂O₃, laminillas de caolín, laminillas de talco y laminillas de oxocloruro de bismuto. Según la invención, los pigmentos de efecto transparente pueden basarse en mezclas de los sustratos no metálicos en forma de laminillas indicados anteriormente. Los sustratos no metálicos en forma de laminillas mencionados anteriormente pueden presentar también una o varias capas de o con al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de alta y/o baja refringencia. Así, pueden usarse también como sustratos pigmentos de brillo perlado o pigmentos de

interferencia. Según una realización preferida, los sustratos para emplear según la invención son sustratos no metálicos en forma de laminillas sin recubrir, esencialmente transparentes, preferentemente transparentes.

[0019] Preferentemente, los sustratos no metálicos en forma de laminillas se eligen del grupo compuesto de laminillas de mica natural, laminillas de mica sintética, laminillas de vidrio, laminillas de SiO_2 , laminillas de Al_2O_3 y sus mezclas. Con preferencia especial, los sustratos no metálicos en forma de laminillas se eligen del grupo compuesto de laminillas de mica natural, laminillas de mica sintética, laminillas de vidrio y sus mezclas. Se prefieren muy especialmente como sustratos no metálicos en forma de laminillas, laminillas de mica sintética y/o laminillas de vidrio, así como sus mezclas. Especialmente se prefieren laminillas de vidrio como sustrato no metálico en forma de laminillas.

[0020] En cuanto a su composición, las laminillas de vidrio que pueden usarse como sustrato pueden ser de vidrio de silicato, como vidrio de sosa y cal, vidrio de cristal de plomo, vidrio E, vidrio A, vidrio C, vidrio ECR, vidrio Duran, vidrio de ventanas, vidrio de laboratorio, vidrio de silicato de aluminio o vidrio de silicato de boro. Preferentemente, las laminillas de vidrio presentan una composición de acuerdo con la exposición, especialmente de acuerdo con la reivindicación principal del documento EP 1980594 B1, con preferencia especial, de acuerdo con la exposición, especialmente de acuerdo con las correspondientes reivindicaciones principales de los documentos EP 1829833 B1 o EP 2042474 B1. La preparación de las laminillas de vidrio que pueden emplearse como sustrato se lleva a cabo preferentemente según el procedimiento descrito en el documento EP 289240 B1.

[0021] En otra realización, las laminillas de vidrio pueden teñirse directamente en su preparación mediante la adición de al menos un colorante inorgánico. Los colorantes adecuados son aquellos que no se descomponen a la correspondiente temperatura de fusión de la composición de vidrio. En ello, la cantidad de colorante está preferentemente en el intervalo de, en total, el 0,1 % en peso al 20 % en peso, con preferencia especial en el intervalo de, en total, el 0,2 % en peso al 15 % en peso y con preferencia muy especial en el intervalo de, en total, el 0,5 % en peso al 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de vidrio. Los colorantes adecuados son especialmente metales nobles elementales como Au, Pd o Pt, los cationes o aniones complejos de los elementos Cu, Cr, Mn, Fe, Ti y/o Co, así como mezclas de los colorantes citados anteriormente.

[0022] En otra realización, el índice de refracción de las laminillas de vidrio que pueden emplearse como sustrato está en el intervalo de 1,45 a 1,80, preferentemente en el intervalo de 1,50 a 1,70.

[0023] En otra realización, los sustratos en forma de laminillas, especialmente laminillas de vidrio, pueden estar envueltos con una capa que comprende o se compone de óxido de silicio, hidróxido de silicio u oxihidrato de silicio. Por ejemplo, al usar las laminillas de vidrio, mediante el recubrimiento mencionado anteriormente puede protegerse la superficie del vidrio frente a modificaciones químicas como hinchamiento, lixiviación de componentes del vidrio o disolución en agresivas disoluciones de recubrimiento ácidas.

[0024] Las laminillas de mica sintética que pueden usarse como sustrato pueden presentar una composición según la reivindicación principal del documento CN 102718229 A o según la reivindicación principal del documento US 2014/0251184 A1. Además, pueden prepararse según las indicaciones de las páginas 3 a 4 del documento EP 0723997 A1.

[0025] Las laminillas de mica sintética que pueden usarse como sustrato son preferentemente fluoroflogopita de la fórmula $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, $\text{KMg}_2^{1/2}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ o $\text{NaMg}_2^{1/2}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$, especialmente fluoroflogopita de la fórmula $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, la cual, según el análisis de fluorescencia de rayos X (FRX), comprende preferentemente los componentes mencionados en la tabla 1 como los correspondientes óxidos metálicos en los intervalos citados en esta.

Tabla 1: Composiciones preferidas de las laminillas de mica sintética según FRX

Composición de laminillas de mica sintética, datos en % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las laminillas de mica sintética	
SiO_2	38 a 46
Al_2O_3	10 a 14
K_2O	9 a 13
Fe_2O_3	0,01 a 0,25
MgO	26 a 34
MnO	0 a 0,05
Na_2O	0 a 13

- [0026]** El grosor medio de los sustratos no metálicos en forma de laminillas para recubrir está preferentemente en el intervalo de 50 nm a 5.000 nm, con preferencia especial en el intervalo de 60 nm a 3.000 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 70 nm a 2.000 nm. Por grosor medio se entiende según la invención la media aritmética, siempre que no se indique lo contrario.
- [0027]** En una realización, el grosor medio de las laminillas de vidrio como sustrato no metálico en forma de laminilla para recubrir está en el intervalo de 750 nm a 1.500 nm, preferentemente en el intervalo de 850 nm a 1.400 nm y con preferencia especial en el intervalo de 900 nm a 1.300 nm. Los sustratos en forma de laminillas más delgados conducen a un grosor total inferior de los pigmentos de efecto transparentes según la invención. Así pues, también se prefieren como sustrato no metálico en forma de laminilla, laminillas de vidrio cuyo grosor medio está en el intervalo de 50 nm a 700 nm, con mayor preferencia en el intervalo de 101 nm a 600 nm, con preferencia especial en el intervalo de 160 nm a 500 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 200 nm a 400 nm.
- [0028]** En otra realización, el grosor medio de las laminillas de mica natural o sintética como sustrato no metálico en forma de laminilla para recubrir está preferentemente en el intervalo de 80 nm a 1.300 nm, con mayor preferencia en el intervalo de 90 nm a 1.000 nm, con preferencia especial en el intervalo de 99 nm a 800 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 200 nm a 600 nm.
- [0029]** Si se recubren sustratos no metálicos en forma de laminillas de un grosor medio por debajo de 50 nm, por ejemplo, con óxidos metálicos de alta refringencia, se obtienen pigmentos extremadamente frágiles, que pueden romperse ya al incorporarlos en el correspondiente medio de utilización, lo que a su vez da lugar a una considerable reducción del brillo.
- [0030]** Por encima de un grosor medio del sustrato de 5.000 nm, los pigmentos pueden resultar en conjunto demasiado gruesos. Esto viene acompañado de una menor capacidad de cubrición específica, es decir, la superficie cubierta por unidad de peso del pigmento de efecto transparente según la invención es menor. Además, estos pigmentos tan gruesos se orientan en menor medida en planos paralelos a la base en el medio de utilización. A su vez, una mala orientación resulta en un brillo inferior. Los pigmentos de efecto demasiado gruesos en conjunto también pueden resultar desventajosos en una utilización desde el punto de vista táctil.
- [0031]** En una realización, la desviación estándar relativa de la distribución del grosor de los sustratos no metálicos en forma de laminillas es del 15 % al 100 %, preferentemente del 17 % al 70 %, con preferencia especial del 19 % al 61 % y con preferencia muy especial del 21 % al 41 %. En ello, la desviación estándar relativa en [%] es el cociente entre la desviación estándar calculada y el grosor medio.
- [0032]** El grosor medio del sustrato no metálico en forma de laminilla se determina con una película de barniz endurecido, en la que los pigmentos de efecto transparentes según la invención se orientan esencialmente en planos paralelos a la base, según las indicaciones que siguen en la sección IIk "Determinación del grosor medio de los sustratos no metálicos en forma de laminillas, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3, el grosor de capa medio del recubrimiento total, la altura h_a media de la capa espaciadora, así como la altura h_H media de los espacios huecos". Para ello, se examina un corte transversal de la película de barniz endurecida con un microscopio electrónico de barrido (MEB), en lo que se determina el grosor del sustrato no metálico en forma de laminilla de al menos cien pigmentos de efecto y se calcula la media estadísticamente. Con el término "media" se indica siempre según la invención la media aritmética, mientras no se afirme lo contrario.
- [0033]** Las imágenes de microscopio electrónico de barrido se obtuvieron de secciones transversales de los pigmentos de efecto transparentes según la invención con el microscopio electrónico de barrido Supra 35 (Zeiss).
- [0034]** Los pigmentos de efecto transparentes según la invención comprenden opcionalmente una capa 1 que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño. La capa 1 puede estar presente opcionalmente al menos parcialmente como capa mixta junto con una capa que limite directamente con la capa 1, por ejemplo, la capa 2.
- [0035]** Las capas 2 y 3 de los pigmentos de efecto transparentes según la invención son, después de la calcinación, capas de alta refringencia o en cada caso una capa de alta refringencia, cuyo índice de refracción es $n > 1,8$, con preferencia especial $n \geq 1,9$ y con preferencia muy especial $n \geq 2,1$. La elección de los al menos dos iones metálicos diferentes en las capas 2 y 3 se lleva a cabo según la invención de tal manera que el o los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos que se formen a partir de estos en las capas 2 o 3

presenten en cada caso un índice de refracción medio $n > 1,8$.

[0036] El al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes, preferentemente elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co, con mayor preferencia elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ag, Zn, Cu y Ce, con preferencia especial elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn, Ag, Zr y Ce y con preferencia muy especial, elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Fe y Sn. Según la invención, en este caso la elección de los al menos dos iones metálicos diferentes tiene lugar de tal manera que los pigmentos de efecto según la invención resultantes sean transparentes. Por "pigmentos de efecto transparente" se entiende en el marco de la presente invención que su coeficiente de cubrición D_q , definido como

$$D_q = \frac{L_{\text{negro}}}{L_{\text{blanco}}}$$

es $\leq 0,55$, preferentemente $\leq 0,50$, con preferencia especial $\leq 0,45$ y con preferencia muy especial $\leq 0,41$. A este respecto, el coeficiente de cubrición se determina mediante aplicaciones de barniz sobre tarjetas de cubrición blancas y negras (Byko-Chart 2853, de Byk-Gardner) con un barniz de nitrocelulosa (barniz mixto bronce Dr. Renger Erco 2615e; de Morton) mezclado con el 6 % en peso del correspondiente pigmento de efecto según la invención, según las indicaciones que siguen en la sección IIc "Comparación de la cubrición".

[0037] La proporción de iones metálicos no colorantes, elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Sn, Zr, Ca, Sr, Ba y Zn es preferentemente en total > 13 % en peso, con preferencia especial, la proporción de iones metálicos no colorantes está en el intervalo del 14 % en peso al 80 % en peso y con preferencia muy especial en el intervalo del 21 % en peso al 65 % en peso y la proporción de iones metálicos colorantes, elegidos del grupo de metales compuesto de Fe, Ti, Sn, Mn, Ni, Sb, Ag, Cu, Ce, Cr y Co es preferentemente en total ≤ 4 % en peso, con preferencia especial, la proporción de iones metálicos colorantes está en el intervalo de 0,5 % en peso al 2,7 % en peso y con preferencia muy especial en el intervalo del 0,6 % en peso al 2,1 % en peso, determinada en cada caso mediante FRX, calculada en cada caso como metal elemental y en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente según la invención. En ello, la relación ponderal entre los iones metálicos no colorantes y los iones metálicos colorantes en el pigmento de efecto transparente según la invención es preferentemente > 6 , con preferencia especial > 8 y con preferencia muy especial > 10 .

[0038] Los iones metálicos colorantes del grupo de los metales Ti y Sn corresponden especialmente a Ti en el estado de oxidación +3 y Sn en el estado de oxidación +2.

[0039] Los al menos dos iones metálicos diferentes están preferentemente distribuidos de manera homogénea en las capas 2 y/o 3 o forman un gradiente en estas. En casos excepcionales, los al menos dos iones metálicos diferentes pueden estar también distribuidos de manera no homogénea en las capas 2 y/o 3.

[0040] Con "al menos dos iones metálicos diferentes" se indica según la invención que hay presentes al menos dos iones metálicos de distintos elementos, por ejemplo, iones de titanio y hierro, iones de titanio y estaño, iones de titanio y circonio, iones de hierro y estaño, iones de hierro y circonio, etc. En ello, los distintos iones metálicos pueden estar presentes en una mezcla de óxidos metálicos y/o hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos y/o también en óxidos mixtos y/o hidróxidos mixtos y/u oxihidratos mixtos en la capa 2 y/o la capa 3 del pigmento de efecto transparente según la invención. La capa 2 y/o la capa 3 pueden comprender o estar compuestas de esta mezcla de óxidos metálicos y/o hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos y/o estos óxidos mixtos y/o hidróxidos mixtos y/u oxihidratos mixtos.

[0041] Preferentemente, según la invención, al usar los iones metálicos de Ti y Fe en la capa 2 y/o la capa 3, en el pigmento de efecto según la invención calcinado, la proporción de la capa correspondiente que contiene los iones de hierro está presente como titanato de hierro, preferentemente como pseudobroquita y/o pseudorutilo.

[0042] En una realización, una de las dos capas 2 o 3 comprende solamente un tipo de ión metálico, preferentemente elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Sn, Zr y Zn, con preferencia especial compuesto de Ti, Sn y Zr. De manera correspondiente, la otra de las dos capas 3 o 2 presenta al menos dos iones metálicos diferentes, preferentemente elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Sn, Zr y Zn, con preferencia especial compuesto de Ti, Sn y Zr.

[0043] En una realización preferida, tanto la capa 2 como la capa 3 comprenden al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos del al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son al menos dos iones metálicos diferentes, preferentemente elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Sn, Zr y Zn, con preferencia especial compuesto de Ti, Sn y Zr.

5

[0044] En otra realización, las capas 2 y 3 interrumpidas por la capa espaciadora son idénticas en cuanto a su composición respectiva.

[0045] Si los pigmentos de efecto transparente según la invención comprenden al menos un ión metálico colorante, elegido del grupo de metales compuesto de Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag y Ce, su proporción, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, es preferentemente en total ≤ 4 % en peso, con mayor preferencia está en el intervalo de, en total, el 0,1 % en peso al 3,4 % en peso, con preferencia especial en el intervalo de, en total, el 0,2 % en peso al 3,7 % en peso y con preferencia muy especial en el intervalo de, en total, el 0,3 % en peso al 2,8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente.

15

[0046] En una realización preferida, al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes, elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co, en que al menos uno de estos dos iones metálicos se elige del grupo de metales compuesto de Ti, Sn, Zr y Zn y en que la proporción de iones metálicos colorantes, elegidos del grupo de metales compuesto de Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag y Ce, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, es preferentemente en total ≤ 4 % en peso, con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente según la invención.

20

[0047] En una realización preferida especialmente, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, en que los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son los metales Ti y Fe, en que la relación ponderal entre Ti y Fe, determinados en cada caso mediante FRX y calculados en cada caso como metal elemental, es preferentemente > 6 , con mayor preferencia > 12 , con preferencia especial > 48 y con preferencia muy especial > 96 , y en que la proporción de Fe, determinada mediante FRX y calculada como metal elemental es preferentemente ≤ 4 % en peso, con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente según la invención.

30

[0048] En otra realización preferida especialmente, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, en que los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son los metales Ti y Sn, en que la relación ponderal entre Ti y Sn, determinados en cada caso mediante FRX y calculados en cada caso como metal elemental, es preferentemente > 2 , con mayor preferencia > 4 , con preferencia especial > 5 y con preferencia muy especial > 6 , y en que la proporción de Sn, determinada mediante FRX y calculada como metal elemental se elige preferentemente del intervalo del 1 % en peso al 25 % en peso, con mayor preferencia del intervalo del 2 % en peso al 19 % en peso, con mayor preferencia del intervalo del 4 % en peso al 17 % en peso, con mayor preferencia del intervalo del 7 % en peso al 14 % en peso, con preferencia especial del intervalo del 10 % en peso al 19 % en peso y con preferencia muy especial del intervalo del 2 % en peso al 5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente según la invención.

40

[0049] En otra realización preferida especialmente, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, en que los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son los metales Ti y Zr, en que la relación ponderal entre Ti y Zr, determinados en cada caso mediante FRX y calculados en cada caso como metal elemental, es preferentemente > 2 , con mayor preferencia > 4 , con preferencia especial > 5 y con preferencia muy especial > 6 , y en que la proporción de Zr, determinada mediante FRX y calculada como metal elemental se elige preferentemente del intervalo del 1 % en peso al 25 % en peso, con mayor preferencia del intervalo del 2 % en peso al 19 % en peso, con preferencia especial del intervalo del 4 % en peso al 15 % en peso y con preferencia muy especial del intervalo del 6 % en peso al 14 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente según la invención.

50

55

[0050] Los contenidos de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos de los pigmentos de efecto transparentes según la invención se determinan como el correspondiente óxido metálico mediante análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y pueden calcularse como el correspondiente metal elemental. Para ello, el pigmento de efecto transparente se incorpora en una tableta de vidrio de tetraborato de litio y se fija en vasos de

medida para muestras sólidas que se usan para la medición. Como aparato de medida se usó un Advantix ARL, de Thermo Scientific.

- [0051]** El grosor de capa medio de la capa 1 es inferior a 10 nm, con preferencia especial inferior a 5 nm y con preferencia muy especial inferior a 3 nm, en que la capa 1 envuelve totalmente o parcialmente el sustrato no metálico en forma de laminilla o un recubrimiento presente opcionalmente.

El grosor de capa medio de las capas 2 y 3 del pigmento de efecto transparente según la invención está en cada caso en el intervalo de 30 nm a 300 nm, con mayor preferencia en cada caso en intervalo de 35 nm a 250 nm, con preferencia especial en cada caso en el intervalo de 40 nm a 230 nm y con preferencia muy especial en cada caso en el intervalo de 50 nm a 180 nm.

- [0052]** En una realización preferida, el grosor de capa medio de las capas 2 a 3 es prácticamente igual.

- [0053]** Por “grosos de capa medios prácticamente iguales” se entiende según la invención que el cociente entre el grosor de capa medio de la capa 2 y el grosor de capa medio de la capa 3 está preferentemente en el intervalo de 0,5 a 1,8, con mayor preferencia en el intervalo de 0,7 a 1,6, con preferencia especial en el intervalo de 0,8 a 1,4 y con preferencia muy especial en el intervalo de 0,9 a 1,2.

- [0054]** En otra realización, para composiciones diferentes en cuanto al material de las capas 2 y 3, su correspondiente grosor de capa óptico es aproximadamente igual, en que el grosor de capa óptico de las capas 2 y 3 puede cumplir o no la conocida regla de $\lambda/4$. El grosor de capa óptico se define como el producto del índice de refracción y el grosor de capa medio de la capa correspondiente.

- [0055]** El grosor de capa medio del recubrimiento total de los pigmentos de efecto transparentes según la invención es preferentemente ≤ 750 nm. Preferentemente, el grosor de capa medio del recubrimiento total está en el intervalo de 50 nm a 550 nm, con preferencia especial en el intervalo de 78 nm a 430 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 95 nm a 340 nm.

- Por recubrimiento total se entiende el recubrimiento completo que, partiendo de la superficie del sustrato, se extiende perpendicularmente desde este en una dirección.

- [0056]** En una realización, la desviación estándar relativa de la distribución de grosores de capa de las capas 2 y 3 es en cada caso del 2 % al 74 %, preferentemente en cada caso del 3 % al 63 %, con preferencia especial en cada caso del 4 % al 57 % y con preferencia muy especial en cada caso del 5 % al 49 %, y la de la distribución de grosores de capa del recubrimiento total es del 0,3 % al 31 %, preferentemente del 1 % al 27 %, con preferencia especial del 1,2 % al 24 % y con preferencia muy especial del 1,9 % al 22 %. En ello, la desviación estándar relativa en [%] es el cociente entre la desviación estándar calculada y el grosor medio.

- [0057]** La capa espaciadora entre las capas 2 y 3 está dispuesta preferentemente esencialmente paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla. Por “esencialmente paralela” se entiende en el marco de esta invención que, en una imagen de una sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido, una recta de regresión trazada a través de la capa espaciadora presenta una pendiente preferentemente próxima a cero con respecto a una recta de regresión trazada sobre la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla.

- [0058]** La posición de la capa espaciadora dentro del recubrimiento total puede variar. Por ejemplo, si los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 son prácticamente idénticos, la capa espaciadora está, con respecto al recubrimiento total, aproximadamente en el centro del recubrimiento total, preferentemente compuesto de la capa opcional 1, así como de las capas 2 y 3, ya que la capa opcional 1 es preferentemente extremadamente delgada, con preferencia especial de un grosor de solo algunas capas atómicas. Preferentemente, la capa espaciadora está dispuesta, con respecto al recubrimiento total, preferentemente compuesto de la capa opcional 1 así como de las capas 2 y 3, entre el primer sexto y el sexto sexto del recubrimiento total. En este caso, como primer sexto se designa la parte del recubrimiento total, preferentemente compuesto de la capa opcional 1, así como de las capas 2 y 3, de cara al sustrato no metálico en forma de laminilla y, como sexto sexto, la parte alejada del sustrato no metálico en forma de laminilla (figura 7).

- [0059]** Preferentemente, la capa espaciadora formada entre las capas 2 y 3 presenta conexiones que también pueden denominarse espaciadores, los cuales, por un lado, conectan entre sí las capas limitantes a ambos lados de la capa espaciadora y, por otro lado, mantienen la distancia entre las mismas. Como resulta evidente de las

imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido, estas conexiones o espaciadores, por ejemplo, en forma de puentes, que también pueden denominarse columnas, pueden estar dispuestos en un ángulo de aproximadamente 90 °, por ejemplo, de 80 ° a 100 °, con respecto a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla. Pero también pueden adoptar cualquier otro ángulo entre 5 ° y 175 °.

- 5 Preferentemente, los espaciadores, especialmente puentes, preferentemente los ejes longitudinales de los espaciadores, preferentemente puentes, están dispuestos en un ángulo en el intervalo de 15 ° a 150 ° y con preferencia especial en un ángulo en el intervalo de 35 ° a 135 °, en cada caso con respecto a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla. Para la determinación del ángulo, el nivel del sustrato forma la primera arista. Uno de los lados exteriores del puente considerado en cada caso forma la segunda arista. A partir del vértice
10 del ángulo de las dos aristas se determina el ángulo encerrado, en lo que en la vista superior de las imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido se considera que 0° se encuentra a la izquierda y 180 ° a la derecha en el plano del sustrato.

- [0060]** Las conexiones o espaciadores pueden tomar distintas formas geométricas y preferentemente están distribuidos uniformemente en toda la capa espaciadora. Por ejemplo, las conexiones o espaciadores pueden tener
15 forma de red, rejilla, escala, esponja o panal. En parte, pueden poder apreciarse elementos estructurales que son similares a los de un cristal fotónico o fotónico inverso como se conocen, por ejemplo, de los documentos EP 2371908 A2, EP 1546063 A1 o EP 1121334 A1.

- 20 **[0061]** Las conexiones o espaciadores comprenden al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico. En una realización preferida, las conexiones o espaciadores comprenden una composición idéntica en cuanto al material a la de las capas que se encuentran a ambos lados de la capa espaciadora. Alternativamente, dentro de las conexiones o espaciadores puede formarse también un gradiente entre los distintos óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos.

- 25 **[0062]** En una realización preferida, las conexiones o espaciadores comprenden un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son al menos dos iones metálicos elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co, con mayor preferencia del grupo compuesto de Ti, Fe, Sn,
30 Mn, Zr, Ag, Zn, Cu y Ce, con preferencia especial del grupo compuesto de Ti, Fe, Sn, Zr, Ag y Ce y con preferencia muy especial del grupo compuesto de Ti, Fe y Sn.

- [0063]** Los inventores suponen que las conexiones o espaciadores también pueden tener un efecto de estabilización mecánica de las capas limitantes y, por tanto, del pigmento de efecto transparente según la invención.
35 Probablemente, debido a la cantidad de conexiones o espaciadores, los distintos tipos de ángulos y formas geométricas que pueden adoptar las conexiones o espaciadores dentro de la capa espaciadora y su distribución superficial preferentemente uniforme dentro de la capa espaciadora, se forma un pigmento de efecto de gran estabilidad mecánica. En los pigmentos de efecto transparentes según la invención, la adherencia entre el recubrimiento total, preferentemente compuesto de la capa opcional 1 así como las capas 2 y 3, y el sustrato no
40 metálico en forma de laminilla, es muy buena. Los pigmentos de efecto transparentes según la invención resisten incluso condiciones de cizallamiento extremas, como las que se producen en la, así denominada, prueba del mezclador Waring, sin daños demostrables. La ejecución de la prueba del mezclador Waring se describe a continuación en la sección II f "Prueba del mezclador Waring".

- 45 **[0064]** Además de su sorprendentemente buena estabilidad mecánica, los pigmentos de efecto transparente según la invención cuentan con una excelente resistencia a productos químicos, como se explica de acuerdo con las exposiciones que siguen en la sección II g "Determinación de la resistencia a productos químicos".

- La capa espaciadora de los pigmentos de efecto transparentes según la invención tiene preferentemente una altura
50 h_a media en el intervalo de 5 nm y 120 nm, con mayor preferencia en el intervalo de 10 nm a 105 nm, con mayor preferencia en el intervalo de 16 nm a 90 nm, con mayor preferencia en el intervalo de 21 nm a 76 nm, con preferencia especial en el intervalo de 22 nm a 67 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 26 nm a 60 nm (figura 6).

- 55 **[0065]** Para determinar la altura h_a media de la capa espaciadora, el correspondiente grosor de capa de las capas 2 y 3, así como el grosor de capa medio del recubrimiento total, se toma como línea de referencia en cada caso la superficie superior e inferior del sustrato en imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Con superficie superior e inferior del sustrato se indica en la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido, en cada caso, el lado más largo del sustrato

no metálico en forma de laminilla. La línea de referencia se traza en la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido a lo largo de la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla, uniendo entre sí con una recta los dos puntos de corte del sustrato - capa opcional 1 o sustrato - capa 2 con los bordes izquierdo y derecho de la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido.

5

Las imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido se examinaron por medio del software de procesamiento de imágenes AxioVision 4.6.3. (Zeiss). Se trazan suficientes líneas paralelas a distancias de 50 nm, con un ángulo de 90 ° con respecto a las líneas de referencia superior e inferior que corresponden a las dos superficies del sustrato en forma de laminilla, para colocar una trama sobre el pigmento de efecto mostrado en la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido (figura 4). El aumento de la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido es preferentemente de al menos 50.000 x, con respecto a un aparato Polaroid 545 (4" x 5"). A partir de la correspondiente línea de referencia del sustrato no metálico en forma de laminilla, se miden manualmente en dirección hacia la capa 3, la externa en cada caso, los puntos de corte de las líneas paralelas dispuestas perpendicularmente a la correspondiente línea de referencia con las correspondientes superficies límite entre la capa opcional 1 y la capa 2, entre la capa 2 y la capa espaciadora, entre la capa espaciadora y la capa 3 y entre la capa 3 y el entorno u otra posible capa aplicada adicionalmente. En ello, puede ocurrir que una de las líneas trazadas a una distancia de 50 nm coincida directamente sobre una conexión o un espaciador. En este caso, solo se registra el correspondiente punto de corte de la línea con la superficie límite entre la capa 3 y el entorno u otra posible capa aplicada adicionalmente.

[0066] Los grosores de capa de las capas 2 y 3, el grosor de capa del recubrimiento total, así como la altura h_a de la capa espaciadora resultan de estos valores de medición por sustracción. El grosor de capa de la capa 2 resulta de la diferencia entre los correspondientes puntos de corte medidos en las correspondientes superficies límite entre la capa 2 y la capa espaciadora y bien entre la capa opcional 1 y la capa 2 o entre la línea de referencia y la capa 2. El grosor de capa de la capa 3 resulta de la diferencia entre los correspondientes puntos de corte medidos entre la capa 3 y el entorno u otra posible capa aplicada adicionalmente y entre la capa espaciadora y la capa 3. El grosor de capa del recubrimiento total resulta de la diferencia entre los correspondientes puntos de corte entre la capa 3 y el entorno u otra posible capa aplicada adicionalmente y la correspondiente línea de referencia. La altura h_a de la capa espaciadora resulta de la diferencia entre los correspondientes puntos de corte medidos entre la capa espaciadora y la capa 3 y entre la capa 2 y la capa espaciadora.

[0067] A partir de los valores individuales de los grosores de capa o la altura h_a determinados de este modo, se calcula la media aritmética para determinar los valores de los grosores de capa medios o de la altura h_a media indicados anteriormente. Para una estadística con valor informativo, las mediciones descritas anteriormente se llevan a cabo en al menos 100 de las líneas paralelas dispuestas perpendicularmente a las líneas de referencia.

[0068] Además, mediante las líneas descritas anteriormente, que se trazan a distancias de 50 nm sobre una imagen del microscopio electrónico de barrido, se determina el número de conexiones o espaciadores por micrómetro, así como la densidad numérica de los puentes, definida como el número de conexiones o espaciadores por número de líneas en porcentaje.

[0069] La altura h_{ma} designa el centro de la capa espaciadora. Resulta de la suma del grosor de capa de la capa opcional 1, la capa 2 y la mitad de la altura h_a de la capa espaciadora. La altura relativa h_{Rma} del centro de la capa espaciadora se calcula a partir de la relación entre h_{ma} y el grosor de capa del recubrimiento total. La desviación estándar de la altura relativa σh_{Rma} está preferentemente en el intervalo del 0,2 % al 18 %, con mayor preferencia en el intervalo del 0,3 % al 15 %, con preferencia especial en el intervalo del 0,4 % al 11 % y con preferencia muy especial en el intervalo del 0,5 % al 8 %. La desviación estándar de la altura relativa σh_{Rma} es una medida del hecho de que la capa espaciadora está dispuesta en una posición definida paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla dentro del recubrimiento total.

[0070] Si los pigmentos de efecto transparentes según la invención presentan al menos una capa espaciadora adicional, también se determina su altura h_{ma} , así como la altura relativa del centro de la al menos una capa espaciadora adicional h_{Rma} mediante el procedimiento descrito anteriormente, a partir de imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Los valores indicados anteriormente para la desviación estándar de la altura relativa σh_{Rma} son válidos de la manera correspondiente para las capas espaciadoras adicionales.

[0071] El experto sabe que los pigmentos de brillo perlado recubiertos, por ejemplo, con dióxido de titanio

presentan poros en el recubrimiento que están distribuidos estadísticamente en el recubrimiento total (figura 5). Estos pigmentos de brillo perlado no presentan ninguna capa espaciadora. Por el contrario, la capa espaciadora y los espacios huecos que se encuentran dentro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto transparente según la invención no están distribuidos estadísticamente en el recubrimiento total, sino que están dispuestos dentro de dicho recubrimiento total paralelamente a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla.

Las distancias de los puntos medios de los poros distribuidos estadísticamente a la superficie del sustrato se determinaron también a partir de imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Para ello, se trazaron suficientes líneas paralelas a distancias de 50 nm, con un ángulo de 90 ° con respecto a las líneas de referencia superior e inferior que corresponden a las dos superficies del sustrato en forma de laminilla, para colocar una trama sobre el pigmento de brillo perlado sin capa espaciadora mostrado en la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido. En caso de coincidencia de una de las líneas paralelas con uno o varios poros, se determinó su altura, su punto central y la distancia del punto central del poro o los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato. A partir de la distribución estadística de los puntos centrales de los poros puede determinarse también una desviación estándar.

En los pigmentos de brillo perlado del estado de la técnica, es decir, en pigmentos de brillo perlado sin capa espaciadora, la desviación estándar de las distancias de los puntos centrales de los poros distribuidos estadísticamente a la superficie del sustrato es > 20 %. Por consiguiente, la desviación estándar de las distancias de los puntos centrales de los poros distribuidos estadísticamente a la superficie del sustrato se diferencia claramente en su valor de la desviación estándar de la altura relativa del centro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto transparentes según la invención.

Por tanto, la desviación estándar de las distancias de los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato de pigmentos de brillo perlado sin capa espaciadora puede contraponerse a la desviación estándar de la altura relativa del centro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto transparentes según la invención.

[0072] Si los pigmentos de efecto transparente según la invención presentan más de una capa espaciadora dentro del recubrimiento, se aplica de la manera correspondiente el procedimiento que se acaba de describir para la medición de las capas individuales y las capas espaciadoras.

[0073] En una realización, la desviación estándar relativa de la distribución de alturas de la capa espaciadora es del 4 % al 75 %, preferentemente del 7 % al 69 %, con preferencia especial del 9 % al 63 % y con preferencia muy especial del 13 % al 60 %. En ello, la desviación estándar relativa [%] de la distribución de alturas es el cociente entre la desviación estándar calculada y la altura media.

[0074] En una realización preferida, los pigmentos de efecto transparentes según la invención presentan, dentro de la al menos una capa espaciadora, un número de conexiones o espaciadores por micrómetro en el intervalo de 0 a 17, con mayor preferencia en el intervalo de 0 a 14, con preferencia especial en el intervalo de 1 a 11 y con preferencia muy especial en el intervalo de 1 a 9.

[0075] En una realización preferida, los pigmentos de efecto transparentes según la invención presentan, dentro de la al menos una capa espaciadora, una densidad numérica de puentes, definida como el número de conexiones o espaciadores por número de líneas en porcentaje, < 85 %, preferentemente en el intervalo del 1 % al 75 %, con preferencia especial en el intervalo del 1 % al 63 % y con preferencia muy especial en el intervalo del 1 % al 49 %.

Por encima de una densidad numérica de puentes del 85 %, ya no se habla de capa espaciadora en el sentido de esta invención, ya que el gran número de conexiones o espaciadores da lugar a un recubrimiento esencialmente continuo.

[0076] En otra realización preferida, los pigmentos de efecto transparentes según la invención comprenden al menos una capa espaciadora, dispuesta esencialmente paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla, en que la al menos una capa espaciadora presenta en cada caso una altura h_a media en el intervalo de 19 nm a 83 nm, con preferencia especial en el intervalo de 27 nm a 66 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 33 nm a 57 nm.

[0077] En una realización preferida especialmente, los pigmentos de efecto transparente según la invención

presentan al menos una capa espaciadora de una altura h_a media en el intervalo de 16 nm a 79 nm, preferentemente en el intervalo de 21 nm a 66 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 23 a 57 nm, en que, dentro de la al menos una capa espaciadora, el número de conexiones o espaciadores por micrómetro se elige del intervalo de 0 a 8, preferentemente del intervalo de 0 a 6, con preferencia especial del intervalo de 1 a 5 y con preferencia muy especial del intervalo de 1 a 4.

[0078] Además de las conexiones y espaciadores descritos anteriormente, la capa espaciadora comprende espacios huecos. Estos espacios huecos están limitados espacialmente por las capas 2 y 3, así como por las conexiones o espaciadores.

10

[0079] Un microanálisis de dispersión de energía de rayos X (análisis DEX) de estos espacios huecos no demuestra la presencia de materia sólida ni líquida, de manera que los inventores, con los procedimientos analíticos actualmente a su disposición, asumen que los espacios huecos dentro de la capa espaciadora comprenden un gas, probablemente aire. Por el contrario, las conexiones o espaciadores comprenden al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, como se expone anteriormente.

15

[0080] Los espacios huecos dentro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden ocupar una altura h_H media en el intervalo de 2 nm a 119 nm, preferentemente en el intervalo de 6 nm a 105 nm, con preferencia especial en el intervalo de 11 nm a 85 nm y con preferencia muy especial en el intervalo de 18 nm a 53 nm. Por altura h_H se entiende la máxima distancia entre los límites inferior y superior de los espacios huecos. Se determina mediante el procedimiento descrito anteriormente para la altura h_a , trazando líneas paralelas a distancias de 50 nm con un ángulo de 90 ° con respecto a la superficie de sustrato no metálico en forma de laminilla sobre imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido. La diferencia entre los dos puntos de corte de estas líneas con los límites superior e inferior de los espacios huecos representa la altura h_H . También en este caso, para una estadística con valor informativo se llevan a cabo las mediciones descritas anteriormente en al menos 100 líneas.

20

25

Por tanto, la altura h_a media representa un valor máximo para la altura h_H media. Así pues, dentro de la capa espaciadora puede haber también varios espacios huecos superpuestos.

30

[0081] La altura h_a media de la capa espaciadora, así como la altura h_H media de los espacios huecos se determinan mediante una película de barniz endurecida en la que los pigmentos de efecto transparentes según la invención están orientados esencialmente en planos paralelos a la base, según las exposiciones de la sección IIk "Determinación del grosor medio de los sustratos no metálicos en forma de laminillas, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3, el grosor de capa medio del recubrimiento total, la altura h_a media de la capa espaciadora, así como la altura h_H media de los espacios huecos". Para ello, se examina un corte transversal de la película de barniz endurecida con un microscopio electrónico de barrido (MEB), como se describe anteriormente para h_a . Como alternativa a estas secciones transversales, los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden seccionarse mediante el procedimiento FIB (FIB = haz de iones enfocado). Para ello, un haz fino de iones muy acelerados (por ejemplo, galio, xenón, neón o helio) se concentra en un punto por medio de un sistema óptico para iones y se hace pasar en líneas sobre la superficie del pigmento de efecto que se procesa. Al chocar con la superficie del pigmento de efecto, los iones liberan una gran parte de su energía y destruyen el recubrimiento en ese punto, lo que da lugar a una erosión del material en líneas. Mediante las imágenes tomadas después con el microscopio electrónico de barrido, también pueden determinarse de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente la altura h_a media, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3, así como el grosor de capa medio del recubrimiento total. El grosor medio del sustrato no metálico en forma de laminilla también puede determinarse a partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido de los pigmentos de efecto seccionados mediante el procedimiento FIB.

35

40

45

[0082] En otra realización, los pigmentos de efecto transparentes según la invención comprenden, dentro de la capa espaciadora, distribuida en todo el pigmento de efecto y medida a partir de imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido, una proporción superficial de espacios huecos en el intervalo del 51 % al 99 %, preferentemente en el intervalo del 63 % al 96 %, con preferencia especial en el intervalo del 76 % al 95 % y con preferencia muy especial en el intervalo del 84 % al 94 %. En ello, las conexiones o espaciadores presentan preferentemente una proporción superficial en el intervalo del 3 % al 49 %, preferentemente en el intervalo del 4 % al 37 %, con preferencia especial en el intervalo del 5 % al 24 % y con preferencia muy especial en el intervalo del 6 % al 16 %.

50

55

[0083] Además, se prefiere que, en la capa espaciadora, el volumen total ocupado por las conexiones o

espaciadores sea inferior al volumen total ocupado por los espacios huecos.

Preferentemente, el volumen total ocupado por las conexiones o espaciadores en la capa espaciadora es inferior al 50 % en volumen, con mayor preferencia inferior al 30 % en volumen, con preferencia especial inferior al 20 % en volumen y con preferencia muy especial inferior al 10 % en volumen del volumen total ocupado por los espacios vacíos.

[0084] En el caso del pigmento de efecto transparente según la invención, los espacios huecos en el interior de la capa espaciadora son deseados expresamente, a diferencia de los poros de la exposición del documento EP 1422268 A2. Según el documento EP 1422268 A2, se necesita un recubrimiento con escasa porosidad y poros del menor tamaño posible para la obtención de pigmentos de gran cromatismo y gran brillantez. Los pigmentos según el documento EP 1422268 A2 no presentan ninguna capa espaciadora. Según la invención, los espacios huecos que se encuentran en la capa espaciadora distribuidos no arbitrariamente en el recubrimiento total, sino esencialmente paralelos a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla, no ejercen ningún efecto negativo sobre las propiedades ópticas de los pigmentos de efecto transparente según la invención. Al contrario, los pigmentos de efecto transparente según la invención, en comparación con pigmentos con recubrimientos monocapa, se caracterizan por un mayor brillo, así como un mayor cromatismo, en lo que se da por supuesto el mismo sustrato no metálico en forma de laminilla, el mismo tamaño de partícula y un primer recubrimiento idéntico.

[0085] Este mayor brillo puede explicarse porque la diferencia entre los índices de refracción de la capa espaciadora y las capas limitantes con esta es máxima, lo que, según la ley de Fresnel, lleva en cada caso a una máxima reflexión de la luz en estas superficies límite. En ello, para los espacios huecos se asume el índice de refracción del aire de aproximadamente 1. Un rayo de luz que incide en la capa espaciadora se refleja parcialmente en sus superficies límite, en lo que la correspondiente intensidad de la reflexión, según la ley de Fresnel, depende de la diferencia entre los índices de refracción de las capas limitantes con la capa espaciadora. Dado que en cada superficie límite individual se produce una reflexión parcial de este tipo, la reflexión total aumenta también con el número de superficies límite. Por consiguiente, en los pigmentos de efecto transparente según la invención, un rayo de luz se refleja parcialmente varias veces, lo que se traduce en un brillo claramente más intenso y una mayor intensidad del color de interferencia en comparación con los pigmentos convencionales con recubrimientos monocapa.

Si los espacios huecos están distribuidos estadísticamente en el recubrimiento total, es decir, no esencialmente paralelos al sustrato no metálico en forma de laminilla, el camino óptico varía dentro del recubrimiento total. Esto trae como consecuencia que las condiciones de interferencia no se satisfacen por completo y por ello, no se produce ninguna amplificación ni destrucción.

[0086] El brillo de los pigmentos de efecto transparentes según la invención se determina con tarjetas de cubrición blancas y negras mediante un brillómetro Micro-Tri-Gloss, de Byk-Gardner, según las exposiciones que siguen en la sección IIId "Mediciones de brillo". El cromatismo de los pigmentos de efecto transparentes según la invención se determina igualmente con tarjetas de cubrición blancas y negras mediante el aparato medidor de color multiángulo BYK-mac (Byk-Gardner), según las exposiciones que siguen en la sección IIb "Mediciones de color en función del ángulo". Otros efectos ópticos como el centelleo y la granulosidad se determinan según las exposiciones que siguen en la sección IIe "Mediciones de efecto".

[0087] En una realización, los pigmentos de efecto transparente según la invención, además de las capas 1, 2, y 3 descritas anteriormente, comprenden capas adicionales de alta y/o baja refringencia que, contempladas desde el sustrato no metálico en forma de laminilla pueden estar dispuestas por debajo o por encima de las capas 2 y 3. Estas capas adicionales pueden comprender óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y oxihidratos metálicos, en que los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y oxihidratos metálicos comprenden o son al menos un ión metálico del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co, preferentemente elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn, Zr, Ag, Zn, Cu, Ce y Cr y con preferencia especial elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Fe y Sn. Además, estas capas adicionales pueden comprender metales semitransparentes elegidos del grupo compuesto de Ag, Al, Cr, Ni, Au, Pt, Pd, Cu, Zn y Ti, preferentemente elegidos del grupo compuesto de Ag, Au y Cu y en cada caso sus aleaciones y/o mezclas de los mismos. Según la invención, las capas adicionales se eligen de manera que la proporción de iones colorantes, elegidos del grupo de metales compuesto de Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag y Ce, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, es preferentemente en total ≤ 4 % en peso, con mayor preferencia está en el intervalo de, en total, el 0,1 % en peso al 3,4 % en peso, con preferencia especial en el intervalo de, en total, el 0,2 % en peso al 3,7 % en peso y con preferencia muy especial en el intervalo de, en total, el

0,3 % en peso al 2,8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente. Además, la proporción del al menos un metal semitransparente, determinada mediante FRX, es preferentemente en total ≤ 2 % en peso, con preferencia especial está en el intervalo de, en total, el 0,03 % en peso al 1,3 % en peso y con preferencia muy especial en el intervalo de, en total, el 0,1 % en peso al 0,8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente. Si los pigmentos de efecto transparentes según la invención, ya sea en el sustrato no metálico en forma de laminilla o en el recubrimiento, comprenden al menos un ión metálico colorante y al menos un metal semitransparente, su proporción es preferentemente, en total, ≤ 4 % en peso, con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente.

- 10 **[0088]** En una realización, cada una de las capas de los pigmentos de efecto transparentes según la invención puede estar dotada, en que la dotación puede comprender óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos y los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Al, Ce, Zr o Sn, preferentemente Al, Zr o Sn. La proporción de la dotación es preferentemente, en total, ≤ 1 % en peso, con preferencia especial, en total $\leq 0,5$ % en peso y con preferencia muy especial, en total, $\leq 0,2$ % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los pigmentos de efecto transparentes.

- [0089]** En otra realización, el recubrimiento total de los pigmentos de efecto transparentes según la invención puede comprender, además de la capa espaciadora entre las capas 2 y 3, al menos una capa adicional que también está dispuesta esencialmente paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla. Preferentemente, los pigmentos de efecto transparentes según la invención no presentan más de cuatro capas espaciadoras dentro del recubrimiento total, ya que su calidad óptica en ese caso disminuye. Según la invención, aún cuando el pigmento de efecto transparente según la invención comprende más de una capa espaciadora, no se encuentra ninguna capa espaciadora ni en el primer sexto ni en el sexto sexto del recubrimiento total, con respecto a dicho recubrimiento total.

[0090] Por consiguiente, los pigmentos de efecto transparente según la invención pueden presentar distintos colores de interferencia en función de su recubrimiento.

- 30 **[0091]** Los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden presentar un tamaño medio de partícula D_{50} cualquiera. Los valores D_{50} de los pigmentos de efecto transparentes según la invención están preferentemente en el intervalo de 3 μm a 350 μm . Preferentemente, los valores D_{50} de los pigmentos de efecto transparentes según la invención están en el intervalo de 4 μm a 211 μm , con mayor preferencia en el intervalo de 6 μm a 147 μm , con preferencia especial en el intervalo de 7 μm a 99 μm y con preferencia muy especial en el intervalo de 8 μm a 56 μm . Con extrema preferencia, los pigmentos de efecto transparentes según la invención presentan un valor D_{50} en el intervalo de 3 a 15 μm , en el intervalo de 10 a 35 μm , en el intervalo de 25 a 45 μm , en el intervalo de 30 a 65 μm , en el intervalo de 40 a 140 μm o en el intervalo de 135 a 250 μm .

- [0092]** Los valores D_{10} de los pigmentos de efecto transparentes según la invención comprenden preferentemente el intervalo de 1 a 120 μm . Con preferencia especial, los valores D_{10} de los pigmentos de efecto transparentes según la invención están en el intervalo de 1 μm a 5 μm , en el intervalo de 5 μm a 25 μm , en el intervalo de 10 μm a 30 μm , en el intervalo de 20 μm a 45 μm , en el intervalo de 25 μm a 65 μm o en el intervalo de 75 a 110 μm .

- 45 **[0093]** Los valores D_{90} de los pigmentos de efecto transparentes según la invención comprenden preferentemente el intervalo de 6 a 500 μm . Con preferencia especial, los valores D_{90} de los pigmentos de efecto transparentes según la invención están preferentemente en el intervalo de 8 μm a 250 μm , en el intervalo de 10 μm a 150 μm , en el intervalo de 40 μm a 70 μm , en el intervalo de 68 μm a 110 μm , en el intervalo de 120 μm a 180 μm o en el intervalo de 400 a 490 μm .

- 50 **[0094]** El valor D_{10} , D_{50} o D_{90} de la distribución de frecuencias acumuladas de la función de distribución de tamaños promedio en volumen, como se obtiene por procedimientos de difracción de láser, indica que el 10 %, el 50 % o el 90 % de los pigmentos de efecto medidos presentan un diámetro promedio en volumen que es igual o inferior al valor indicado en cada caso. En ello, la curva de distribución de tamaños de los pigmentos de efecto transparentes según la invención se determina con el aparato Mastersizer 2000 de Malvern, según las indicaciones del fabricante. La evaluación de las señales de dispersión se lleva a cabo de acuerdo con la teoría de Fraunhofer, que también incluye el comportamiento de refracción y absorción de las partículas.

[0095] En una realización preferida, los pigmentos de efecto transparentes según la invención tienen una

amplitud ΔD , definida como

$$\Delta D = \frac{D_{50} - D_{10}}{D_{50}},$$

- 5 en el intervalo de 0,7 a 2,0, preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,5, con mayor preferencia en el intervalo de 0,8 a 1,3, con preferencia especial en el intervalo de 0,8 a 1,2 y con preferencia muy especial en el intervalo de 0,85 a 1,1. Las ventajas de una clasificación de tamaños ajustada en relación con la pureza de color y/o el brillo de los pigmentos de efecto resultantes se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2217664 A1, EP 2346950 A1, EP 2356181 A1, EP 2346949 A1 y EP 2367889 A1

10

[0096] Los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden prepararse de la manera siguiente:

- suspensión de los sustratos no metálicos en forma de laminillas en agua a una temperatura en el intervalo de 50 a 100 °C,
- 15 - aplicación opcional de una capa no calcinada que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño mediante la adición de una sal de estaño soluble en agua y la adición simultánea de una lejía mineral,
- aplicación secuencial de tres capas no calcinadas A, B y C en forma de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos mediante la adición secuencial de tres sales metálicas solubles en agua, en cada caso con la
- 20 adición simultánea de una lejía mineral, en que la segunda sal metálica soluble en agua, para la generación de la capa B, es distinta en cuanto al ión metálico de las otras dos sales metálicas solubles en agua, para la generación de la capa A o la capa C,
- separación de los sustratos recubiertos de la disolución o las disoluciones de recubrimiento, lavado opcional y/o secado opcional de los sustratos recubiertos,
- 25 - calcinación de los sustratos recubiertos a temperaturas en el intervalo de 600 °C a 1.100 °C, preferentemente en el intervalo de 625 °C a 930 °C y con preferencia especial en el intervalo de 750 °C a 890 °C, con lo que se obtienen los pigmentos de efecto transparentes según la invención que contienen al menos una capa espaciadora.

- [0097]** En una realización preferida, los pigmentos de efecto transparentes según la invención se preparan de acuerdo con el procedimiento anterior.
- 30

[0098] La aplicación, preferentemente deposición, de los correspondientes óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos tiene lugar preferentemente a un pH constante en el intervalo de pH de 1,4 a 10,0, dependiendo de la sal metálica.

35

[0099] Además de los al menos tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados secuencialmente, preferentemente por deposición, por supuesto, pueden aplicarse antes y/o a continuación otros óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos adicionales, de manera que por debajo o por encima de la capa2/capa espaciadora/capa 3 puede haber dispuestas otras capas adicionales.

40

[0100] Sorprendentemente, en la calcinación se difunden probablemente los iones metálicos presentes en la capa B a la capa A y/o la capa C, con la formación de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos mixtos y/o mezclas de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos en la capa A y/o la capa C. Debido a la difusión de los iones metálicos de la capa B a la capa A y/o la capa C, en la calcinación se

45 forman las capas según la invención 2 y 3, así como la capa intermedia espaciadora, en lo que al menos una de las dos capas 2 y 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes. Por tanto, a partir de las tres capas originales depositadas sucesivamente A, B y C se producen en la calcinación las capas 2 y 3, así como la capa espaciadora situada entremedias, en lo que al menos una de las dos capas 2 y 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes.

50

[0101] Se supone que, entre otras cosas, la diferente movilidad recíproca de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos es responsable de la formación de la capa espaciadora en la calcinación.

- [0102]** En una realización preferida, el primero y el tercero de los tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados secuencialmente, preferentemente por deposición, comprenden al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Sn y Zr. El primer y el tercer óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico generan después de su aplicación la capa A o la capa C. El segundo de los tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados secuencialmente, preferentemente por

deposición, genera la capa B y comprende al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Fe, Sn, Zr y Ce, que es distinto de los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos depositados para la generación de la capa A y la capa C. En la capa A y la capa C, los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados, preferentemente por deposición, pueden ser iguales o
5 distintos en cuanto al ión o los iones metálicos.

[0103] Alternativamente, los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden prepararse de la manera siguiente:

- 10 - suspensión de los sustratos no metálicos en forma de laminillas con un recubrimiento monocapa o multicapa y calcinados en agua a una temperatura en el intervalo de 50 a 100 °C,
- aplicación secuencial de dos capas no calcinadas B y C en forma de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos mediante la adición secuencial de dos sales metálicas solubles en agua, en cada caso con la adición simultánea de una lejía mineral, en que la primera sal metálica soluble en agua, para la generación de la
- 15 capa B, es distinta en cuanto al ión metálico de la otra sal metálica soluble en agua, para la generación de la capa C, y/o de la capa que limita directamente con la capa B en dirección hacia el sustrato.
- separación de los sustratos recubiertos de la disolución o las disoluciones de recubrimiento, lavado opcional y/o secado opcional de los sustratos recubiertos,
- calcinación de los sustratos recubiertos a temperaturas en el intervalo de 600 °C a 1.100 °C, preferentemente en el
- 20 intervalo de 625 °C a 930 °C y con preferencia especial en el intervalo de 750 °C a 890 °C, con lo que se obtienen los pigmentos de efecto transparentes según la invención que comprenden al menos una capa espaciadora.

[0104] La aplicación, preferentemente por deposición, de los correspondientes óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos tiene lugar en este caso también preferentemente a un pH constante en el
25 intervalo de pH de 1,4 a 10,0, dependiendo de la sal metálica.

[0105] Se supone que, en la calcinación, los iones metálicos presentes en la capa B se difunden al menos a la capa C con la formación de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos mixtos y/o mezclas de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos. Debido a la difusión de los iones metálicos de la
30 capa B al menos a la capa C, en la calcinación se forma la capa 3 según la invención, así como la capa espaciadora. Por tanto, a partir de las dos capas originales depositadas sucesivamente B y C se producen en la calcinación la capa 3 y la capa espaciadora, en lo que al menos la capa 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes. En este caso, la capa 2 ya está presente. Como capa 2 se designa la capa más externa del sustrato no metálico en forma de laminilla con un recubrimiento monocapa o multicapa y calcinado, empleado como material de partida.

35 **[0106]** En una realización especialmente preferida, los dos o tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados secuencialmente, preferentemente por deposición, para la generación de las capas B y C o A, B y C no comprenden ningún ión metálico o iones metálicos elegidos del grupo de metales compuesto de Si, Mg y Al.

40 **[0107]** Las exposiciones anteriores se explicarán a continuación ejemplarmente en más detalle mediante distintos recubrimientos.

[0108] Por ejemplo, si se añade sucesivamente una sal de titanio(IV) soluble en agua, una sal de hierro(III) soluble en agua y de nuevo una sal de titanio(IV) soluble en agua a una suspensión de un sustrato no metálico en forma de laminilla opcionalmente recubierto, en la calcinación subsiguiente se producen, observadas en una sección transversal con el MEB, a partir del sustrato y dispuestas sobre el recubrimiento opcional ya presente, una capa 2 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de hierro, una capa
50 espaciadora y una capa 3 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de hierro. Al menos una de las capas que comprenden un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de hierro, contiene un titanato de hierro, preferentemente pseudobroquita y/o
55 pseudorutilo. En cuanto a las cantidades empleadas, en este caso también se consideran las exposiciones anteriores para iones metálicos colorantes y no colorantes.

[0109] Por ejemplo, si se añade sucesivamente una sal de titanio(IV) soluble en agua, una sal de estaño(IV) soluble en agua y de nuevo una sal de titanio(IV) soluble en agua a una suspensión de un sustrato no metálico en

forma de laminilla opcionalmente recubierto, en la calcinación subsiguiente se producen, observadas en una sección transversal con el MEB, a partir del sustrato y dispuestas sobre el recubrimiento opcional ya presente, una capa 2 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de estaño, una capa 5 espaciadora y una capa 3 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de estaño.

[0110] Por ejemplo, si se añade una sal de titanio(IV) soluble en agua a una suspensión de un sustrato no metálico en forma de laminilla opcionalmente recubierto y se calcina después de la deposición de dióxido de titanio, hidróxido de titanio y/u oxihidrato de titanio, este producto se suspende de nuevo después de la calcinación y se le añaden sucesivamente una sal de estaño(IV) soluble en agua, así como de nuevo una sal de titanio(IV) soluble en agua, después de una nueva calcinación, se producen, observadas en una sección transversal con el MEB, a partir del sustrato y dispuestas sobre el recubrimiento opcional ya presente, así como sobre la capa 2 que comprende un 10 óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden al menos o son iones de titanio, una capa espaciadora y una capa 3 15 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de estaño.

[0111] Si los pigmentos de efecto transparentes según la invención, además de los al menos dos o tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados secuencialmente, preferentemente por deposición, presentan capas adicionales que comprenden óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, dentro de las capas adicionales también pueden formarse otras capas espaciadoras, siempre que se observen las etapas de procedimiento descritas anteriormente para los al menos dos o tres óxidos metálicos, 20 hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados secuencialmente, preferentemente por deposición.

[0112] Los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden contar opcionalmente con al menos una capa protectora externa que aumenta adicionalmente la estabilidad a las condiciones atmosféricas y/o la estabilidad química y/o reduce la fotoactividad. La resistencia a UV, así como la estabilidad al agua de condensación 30 se determinaron de acuerdo con las exposiciones que siguen en las secciones IIj "Resistencia a UV" o III "Prueba del agua de condensación".

[0113] La capa protectora presente opcionalmente comprende óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, cuyos iones metálicos se eligen del grupo de metales compuesto de Si, Ce, Cr, Al, Zr, Zn y 35 mezclas de los mismos, preferentemente se eligen del grupo de los metales Si, Ce, Al, Zr y mezclas de los mismos. En este caso, la proporción de la capa protectora presente opcionalmente está preferentemente en el intervalo del 0,1 % en peso al 7,0 % en peso, con preferencia especial en el intervalo del 0,2 % en peso al 5,2 % en peso y con preferencia muy especial en el intervalo del 0,3 % en peso al 3,1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente según la invención. 40

[0114] Además, la capa protectora presente opcionalmente puede estar modificada superficialmente, por ejemplo, mediante silanos. En ello, los silanos pueden no presentar ningún grupo conector funcional o presentar uno o varios grupos conectores funcionales. Los silanos con al menos un grupo conector funcional se denominan también en adelante silanos organofuncionales. 45

[0115] Por ejemplo, pueden aplicarse uno o varios silanos sobre esta capa protectora externa. Los silanos pueden ser alquilsilanos con restos alquilo ramificados o sin ramificar de 1 a 24 átomos de C, preferentemente de 6 a 18 átomos de C.

[0116] En otra realización preferida, el silano sin ningún grupo conector es un alquilsilano. El alquilsilano presenta preferentemente la fórmula $R_{(4-z)}Si(X)_z$. En este caso, z es un número entero de 1 a 3, R es una cadena de alquilo sin ramificar o ramificada, sustituida o sin sustituir, de 10 a 22 átomos de C y X representa un grupo halógeno y/o alcoxi. Se prefieren alquilsilanos con cadenas de alquilo de al menos 12 átomos de C. R puede estar también 50 unido con Si de manera cíclica, en lo que, en este caso, z normalmente es 2.

[0117] En otra realización, puede emplearse también al menos un silano organofuncional, que hace posible una unión química a un plástico, un aglutinante de un barniz o una pintura, etc., para la modificación superficial. Los grupos funcionales del silano organofuncional pueden denominarse también grupos de acoplamiento o grupos conectores funcionales y se eligen principalmente del grupo compuesto de hidroxilo, amino, acrílico, metacrílico, vinilo, 55

epoxi, isocianato, ciano y mezclas de los mismos.

[0118] Los silanos organofuncionales usados preferentemente como agentes de modificación superficial que presentan grupos funcionales adecuados están disponibles comercialmente y los prepara, por ejemplo, Evonik y se venden con el nombre comercial de "Dynasylan". Otros productos pueden adquirirse de Momentive (silanos Silquest) o de Wacker, por ejemplo, silanos estándar y α -silanos del grupo de productos GENIOSIL.

Algunos ejemplos de estos son 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), viniltri(m)etoxisilano (Dynasylan VTMO o VTEO, Silquest A-151 o A-171), metiltri(m)etoxisilano (Dynasylan MTMS o MTES), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasylan MTMO; Silquest A-189), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan GLYMO, Silquest A-187), isocianurato de tris[3-(trimetoxisilil)propilo] (Silquest Y-11597), tetrasulfuro de bis[3-(triethoxisilil)propilo] (Silquest A-1289), disulfuro de bis[3-(triethoxisilil)propilo] (Silquest 1589), β -(3,4-epoxyciclohexil)etiltrimetoxisilano (Silquest A-186), bis(triethoxisilil)etano (Silquest Y-9805), γ -isocianatopropiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40), metacriloximetiltri(m)etoxisilano (GENIOSIL XL 33, XL 36), (metacriloximetil)(m)etildimetoxisilano (GENIOSIL XL 32, XL 34), (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)trimetoxisilano, anhídrido de ácido 3-(triethoxisilil)propilsuccínico (GENIOSIL GF 20), (metacriloximetil)metildietoxisilano, 2-acriloxietilmetildimetoxisilano, 2-metacriloxietiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropilmetildimetoxisilano, 2-acriloxietiltrimetoxisilano, 2-metacriloxietiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 10), viniltris(2-metoxietoxi)silano (GENIOSIL GF 58), viniltriacetoxisilano o mezclas de los mismos.

Preferentemente se emplean como silanos organofuncionales 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), viniltri(m)etoxisilano (Dynasylan VTMO o VTEO, Silquest A-151 o A-171), metiltri(m)etoxisilano (Dynasylan MTMS o MTES), β -(3,4-epoxyciclohexil)etiltrimetoxisilano (Silquest A-186), bis(triethoxisilil)etano (Silquest Y-9805), γ -Isocianatopropiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40), metacriloximetiltri(m)etoxisilano (GENIOSIL XL 33, XL 36), (metacriloximetil)(m)etildimetoxisilano (GENIOSIL XL 32, XL 34), anhídrido de ácido 3-(triethoxisilil)propilsuccínico (GENIOSIL GF 20), viniltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 10) y/o viniltris(2-metoxietoxi)silano (GENIOSIL GF 58).

Sin embargo, también es posible aplicar otros silanos organofuncionales sobre las partículas según la invención o los pigmentos según la invención.

Además, pueden emplearse prehidrolizados acuosos, por ejemplo, obtenibles comercialmente de Degussa. A estos pertenecen, entre otros, aminosiloxano acuoso (Dynasylan Hydrosil 1151), siloxano amino/alquilofuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2627 o 2909), siloxano diaminofuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2776), siloxano epoxifuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2926), oligosiloxano amino/alquilofuncional (Dynasylan 1146), oligosiloxano vinilo/alquilofuncional (Dynasylan 6598), vinilsilano oligomérico (Dynasylan 6490) o silano alquilofuncional oligomérico de cadena corta (Dynasylan 9896).

[0119] En una realización preferida, la mezcla de silanos organofuncional contiene, además de al menos un silano sin ningún grupo conector funcional, al menos un silano aminofuncional. La función amino es un grupo funcional que puede participar en una o varias interacciones químicas con la mayoría de los grupos presentes en aglutinantes. Estas pueden incluir una unión covalente como, por ejemplo, con funciones isocianato o carboxilato del aglutinante, uniones por puentes de hidrógeno como con funciones OH o COOR o también interacciones iónicas. Por consiguiente, una función amino es muy adecuada para el fin de la unión química del pigmento a distintos tipos de aglutinantes.

[0120] Para ello se consideran preferentemente los compuestos siguientes: 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan AMMO, Silquest A-1110), 3-aminopropiltriethoxisilano (Dynasylan AMEO), [3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxisilano (Dynasylan DAMO, Silquest A-1120), [3-(2-aminoetil)aminopropil]triethoxisilano, trimetoxisilano triaminofuncional (Silquest A-1130), bis-(γ -trimetoxisililpropil)amina (Silquest A-1170), *N*-etil- γ -aminoisobutiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 15), *N*-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano (Silquest I-9669), 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano (Silquest A-1637), *N*-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano (GENIOSIL XL 924), *N*-ciclohexilaminometiltriethoxisilano (GENIOSIL XL 926), *N*-fenilaminometiltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 973) o sus mezclas.

[0121] En una realización preferida, la capa protectora presente opcionalmente presenta la composición dada a conocer en las correspondientes reivindicaciones principales de los documentos WO 2006/021386 A1, WO

2012/130897 A1 o WO 2014/053454 A1.

[0122] Además, los pigmentos de efecto transparente según la invención pueden contar con una modificación superficial que, por ejemplo, facilite la incorporación de los pigmentos de efecto en distintos medios. Al usar los pigmentos de efecto transparente según la invención, por ejemplo, en barnices en polvo, dichos pigmentos de efecto presentan preferentemente las modificaciones superficiales que se dan a conocer en las reivindicaciones principales de los documentos EP 2698403 A1 o EP 2576702 A1. Alternativamente, los pigmentos de efecto transparentes según la invención presentan un recubrimiento más externo según la reivindicación 32 del documento WO 2006/136435 A2, que se aplica mediante el procedimiento secado por pulverización según la reivindicación 1 del documento WO 2006/136435 A2.

Al usar los pigmentos de efecto transparente según la invención en formulaciones cosméticas, puede facilitarse su incorporación en sistemas de emulsiones aceite/agua, agua/aceite o agua/silicona, por ejemplo, mediante un recubrimiento superficial hidrófobo, por ejemplo, con trietoxicaprililsilano (INCI: triethoxycaprylsilane), y conseguir una estabilidad de emulsión más duradera.

[0123] Los pigmentos de efecto transparente según la invención pueden emplearse también en mezclas con pigmentos (in)orgánicos transparentes y/u opacos blancos, coloreados o negros y/o pigmentos de efecto metálico y/o pigmentos de brillo perlado y/o cargas en las utilidades deseadas en cada caso. La cantidad que se emplea de los pigmentos de efecto transparentes según la invención depende de la correspondiente utilización, así como del efecto óptico que ha de conseguirse.

[0124] Los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden emplearse en formulaciones cosméticas, plásticos, películas, materiales textiles, materiales cerámicos, vidrios, pinturas, tintas de impresión, otras tintas, barnices y/o barnices en polvo. Además, los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden usarse también para aplicaciones funcionales como, por ejemplo, marcado por láser, películas para invernaderos o películas agrícolas.

[0125] En las formulaciones cosméticas como, por ejemplo, polvos corporales, polvos faciales, polvos compactos o sueltos, crema de polvos, maquillaje de ojos como sombra de ojos, rímel, lápiz de ojos, lápiz de ojos líquido, lápiz para cejas, protector labial, barra de labios, brillo labial, delineador de labios, composiciones para el peinado del cabello como laca, mousse capilar, gel capilar, cera capilar, rímel capilar, tintes capilares permanentes o semipermanentes, tintes capilares temporales, composiciones para el cuidado de la piel como lociones, geles, emulsiones y composiciones de esmalte de uñas, los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden combinarse con las materias primas, adyuvantes y principios activos adecuados para la correspondiente utilización. La concentración total de los pigmentos de efecto transparentes según la invención en la formulación cosmética puede estar entre el 0,001 % en peso para productos con aclarado y el 40,0 % en peso, para productos sin aclarado, en cada caso con respecto al peso total de la formulación.

[0126] En otra realización, los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden estar en forma particulada compacta. Por forma particulada compacta se entienden pellets, preferentemente en forma de cilindros y/o bolitas. En ello, los cilindros presentan preferentemente un diámetro en el intervalo de 0,2 cm a 4,2 cm, con preferencia especial en el intervalo de 0,5 cm a 2,3 cm y con preferencia muy especial en el intervalo de 0,7 cm a 1,7 cm y preferentemente una longitud en el intervalo de 0,2 cm a 7,1 cm, con preferencia especial en el intervalo de 0,6 cm a 5,3 cm y con preferencia muy especial en el intervalo de 0,8 cm a 3,7 cm. Las bolitas presentan preferentemente un radio de ≤ 1 cm, con preferencia especial en el intervalo de 0,2 cm a 0,7 cm y con preferencia muy especial en el intervalo de 0,3 cm y 0,5 cm.

[0127] En otra realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato no metálico en forma de laminilla, preferentemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre el mismo, en que el recubrimiento comprende

- a) opcionalmente una capa 1, que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,
- b) una capa 2 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que el ión metálico comprende o es al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Sn y Fe,
- c) una capa 3 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que el ión metálico comprende o es al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Sn, Zr y Fe,

en que al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes de los grupos citados anteriormente, en que la proporción de los iones metálicos colorantes, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, está en el intervalo del 0,05 % en peso al 1,9 % en peso, con respecto al peso total del pigmento de efecto, y las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora de altura h_a en el intervalo de 19 nm a 66 nm.

[0128] En otra realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato no metálico en forma de laminilla, preferentemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre el mismo, en que el recubrimiento comprende

- 10 a) opcionalmente una capa 1, que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,
- b) una capa 2 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que el ión metálico comprende o es al menos un ión metálico no colorante elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Sn y Zr,
- 15 c) una capa 3 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que el ión metálico comprende o es al menos un ión metálico no colorante elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Sn, Zr,
- 20 y al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes de los grupos citados anteriormente, las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora y en que los pigmentos de efecto presentan una amplitud ΔD en el intervalo de 0,8 a 1,9.

[0129] En otra realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato no metálico en forma de laminilla, preferentemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre el mismo, en que el recubrimiento comprende

- a) opcionalmente una capa 1, que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,
- 30 b) una capa 2 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que el ión metálico comprende o es al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn y Zr,
- c) una capa 3 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que el ión metálico comprende o es al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn y Zr,
- 35 y al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes, en que la proporción de los iones metálicos colorantes, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, está en el intervalo de, en total, el 0,01 % en peso al 3,9 % en peso, preferentemente en el intervalo de, en total, el 0,1 % en peso al 2,9 % en peso y con preferencia muy especial en el intervalo de, en total, el 0,7 % en peso al 2,1 % en peso, y las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora de altura h_a en el intervalo
- 40 de 12 nm a 71 nm, preferentemente en el intervalo de 21 nm a 53 nm.

[0130] En una realización preferida, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato no metálico en forma de laminilla, preferentemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre el mismo, en que el recubrimiento comprende

- 45 a) opcionalmente una capa 1, que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,
- b) una capa 2 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que el ión metálico comprende o es al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn y Zr,
- 50 c) una capa 3 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que el ión metálico comprende o es al menos un ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn y Zr,

y al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes de los grupos citados anteriormente, en que la proporción de los iones metálicos colorantes, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, está en el intervalo de, en total, el 0,03 % en peso al 2,1 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,06 % en peso al 1,4 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto, las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora y el pigmento de efecto presenta una resistencia a los productos químicos con un valor $\Delta E < 3$, preferentemente < 2 .

[0131] En una realización preferida especialmente, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato no metálico en forma de laminilla, preferentemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre el mismo, en que el recubrimiento comprende

- 5 a) opcionalmente una capa 1, que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,
 - b) una capa 2 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos comprenden o son al menos dos iones metálicos elegidos del grupo de metales compuesto de Ti y Sn,
 - 10 c) una capa 3 que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que los iones metálicos comprenden o son al menos dos iones metálicos elegidos del grupo de metales compuesto de Ti y Sn,
- y las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora, en que el recubrimiento comprende capas
- 15 adicionales de alta y/o baja refringencia y el pigmento de efecto comprende al menos una capa espaciadora adicional esencialmente paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla de una altura h_a en el intervalo de 11 nm a 58 nm, preferentemente en el intervalo de 17 nm a 47 nm.

[0132] En otra realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato no metálico en forma de laminilla, preferentemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre el mismo, en que el recubrimiento comprende al menos una capa espaciadora esencialmente paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla y el pigmento de efecto puede obtenerse mediante i) la aplicación opcional de una capa no calcinada de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño sobre el sustrato no metálico en forma de laminilla, ii) la aplicación secuencial de

25 tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos no calcinados, en que el segundo de estos tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos no calcinados es diferente de los demás en cuanto al material y está diseñado de manera que pueda difundirse en al menos uno de los demás óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos no calcinados, así como iii) la calcinación del producto obtenido en la etapa ii) a una temperatura en el intervalo de 720 °C a 970 °C.

[0133] En realización preferida especialmente, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato no metálico en forma de laminilla, preferentemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre el mismo, en que el recubrimiento presenta al menos una capa espaciadora, dispuesta esencialmente paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de

35 laminilla, de una altura h_a en el intervalo de 14 nm a 51 nm, y el pigmento de efecto puede obtenerse mediante i) la aplicación opcional de una capa no calcinada de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño con el uso de una sal de estaño(IV) soluble en agua sobre el sustrato no metálico en forma de laminilla, ii) la aplicación secuencial de una primera capa A con el uso de una sal de titanio(IV) soluble en agua, una segunda capa B con el uso de una sal de estaño(IV) y/o una sal de hierro(III) solubles en agua, una tercera capa C con el uso de una sal de

40 titanio(IV) soluble en agua y iii) la calcinación del producto obtenido en la etapa ii) a una temperatura en el intervalo de 710 °C a 910 °C.

[0134] A continuación, la invención se explicará en más detalle mediante algunos ejemplos, aunque los ejemplos no limitan dicha invención. Todos los datos de % deben entenderse como % en peso.

55 I Preparación de los pigmentos de efecto transparentes según la invención

Ejemplo 1

50 **[0135]** Se suspendieron 200 g de laminillas de vidrio con una distribución de tamaños de partícula según un aparato Mastersizer MS 2000 de Malvern: $D_{10} = 34 \mu\text{m}$, $D_{50} = 57 \mu\text{m}$, $D_{90} = 96 \mu\text{m}$, en 1.300 ml de agua DI (DI = desionizada) y la suspensión se calentó a 85 °C con agitación turbulenta. El pH de la suspensión se redujo hasta 2,2. Mediante la adición de 75 g de una disolución de cloruro de estaño de la concentración $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las laminillas de vidrio.

55 **[0136]** Después, el pH se redujo a 2,0 con HCl diluido y a continuación se le añadió a la suspensión una disolución de 148 ml de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de finalizar la adición se siguió agitando durante 10 minutos y, a continuación, el pH se ajustó a 2,6. A continuación, se añadieron 8 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,25 g/cm³. Una vez finalizada la adición se siguió agitando durante 10

minutos y mediante la adición de 75 ml de una disolución de cloruro de estaño de la concentración $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$ se depositó otra capa delgada de óxido de estaño sobre la superficie del pigmento. A continuación, se añadieron 180 ml de una disolución de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI) a la suspensión. A los 15 minutos de finalizar la adición, la suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó. La torta de filtración se secó y se calcinó a 900°C durante 60 minutos. Se obtuvieron pigmentos de efecto transparentes de extremado cromatismo y gran brillo con un color de interferencia dorado.

Ejemplo 2

10 **[0137]** Se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintética (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato Mastersizer MS 2000 de Malvern: $D_{10} = 10 \mu\text{m}$, $D_{50} = 22 \mu\text{m}$, $D_{90} = 40 \mu\text{m}$, en 1.300 ml de agua DI y la suspensión se calentó a 85°C con agitación turbulenta. El pH de la suspensión se redujo hasta 2,2. Mediante la adición de 100 g de una disolución de cloruro de estaño de la concentración $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las laminillas de mica
15 sintética.

[0138] El pH de la suspensión se redujo a 1,9 y a continuación se le añadió a dicha suspensión una disolución de 400 ml de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de finalizar la adición se siguió agitando durante 10 minutos y, a continuación, el pH se ajustó a 2,6. A continuación, se añadieron 30 ml de una disolución acuosa de
20 cloruro de hierro con una densidad de $1,42 \text{ g/cm}^3$. Una vez finalizada la adición se siguió agitando durante 10 minutos y se añadieron 405 ml de otra disolución de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI) a la suspensión. A los 15 minutos de finalizar la adición, la suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó. La torta de filtración se secó y se calcinó a 850°C durante 60 minutos. Se obtuvieron pigmentos de efecto transparentes de extremado cromatismo y gran brillo con un color de interferencia azul.

25 Ejemplo 3

[0139] Se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintética (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato Mastersizer MS 2000 de Malvern: $D_{10} = 10 \mu\text{m}$, $D_{50} = 22 \mu\text{m}$,
30 $D_{90} = 40 \mu\text{m}$, en 1.300 ml de agua DI y la suspensión se calentó a 85°C con agitación turbulenta. El pH de la suspensión se redujo hasta 2,2. Mediante la adición de 100 g de una disolución de cloruro de estaño de la concentración $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las laminillas de mica sintética.

35 **[0140]** El pH de la suspensión se redujo a 1,9 y a continuación se le añadió a dicha suspensión una disolución de 360 ml de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de finalizar la adición se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación, el pH se ajustó a 2,2. A continuación, se añadieron 1.000 g de una disolución de cloruro de estaño de la concentración $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$. Una vez finalizada la adición se siguió agitando durante 10 minutos y se añadieron 400 ml de otra disolución de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI) a la suspensión. A los 15 minutos de
40 finalizar la adición, la suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó. La torta de filtración se secó y se calcinó a 850°C durante 60 minutos. Se obtuvieron pigmentos de efecto transparentes de extremado cromatismo y gran brillo con un color de interferencia azul.

Ejemplo 4

45 **[0141]** Se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintética (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato Mastersizer MS 2000 de Malvern: $D_{10} = 10 \mu\text{m}$, $D_{50} = 22 \mu\text{m}$, $D_{90} = 40 \mu\text{m}$, en 1.300 ml de agua DI y la suspensión se calentó a 85°C con agitación turbulenta. El pH de la suspensión se redujo a 1,9 y a continuación se le añadió a dicha suspensión una disolución de 380 ml de TiCl_4 (200
50 g de TiO_2/l de agua DI). Después de finalizar la adición se siguió agitando durante 10 minutos y, a continuación, el pH se ajustó a 2,2. A continuación, se añadieron 150 ml de una disolución acuosa de tetracloruro de circonio ($(\text{ZrCl}_4)_a = 20 \%$). Una vez finalizada la adición se siguió agitando durante 20 minutos y se añadieron 390 ml de otra disolución de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI) a la suspensión. A los 15 minutos de finalizar la adición, la suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó. La torta de filtración se secó y se calcinó a 850°C durante 60
55 minutos. Se obtuvieron pigmentos de efecto transparentes de extremado cromatismo y gran brillo con un color de interferencia azul.

Ejemplo 5

[0142] Se suspendieron 200 g de laminillas de vidrio con una distribución de tamaños de partícula según un aparato Mastersizer MS 2000 de Malvern: $D_{10} = 10 \mu\text{m}$, $D_{50} = 20 \mu\text{m}$, $D_{90} = 40 \mu\text{m}$, en 1.000 ml de agua DI y la suspensión se calentó a 85 °C con agitación turbulenta. El pH de la suspensión se redujo hasta 2,2. Mediante la adición de 75 g de una disolución de cloruro de estaño de la concentración $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las laminillas de vidrio.

[0143] Después, el pH se redujo a 2,0 con HCl diluido y a continuación se le añadió a la suspensión una disolución de 100 ml de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de finalizar la adición se siguió agitando durante 60 minutos y a continuación, el pH se ajustó a 2,2. A continuación, se añadieron 500 ml de una disolución acuosa de cloruro de estaño de la concentración $c(\text{Sn}) = 12 \text{ g/l}$. Una vez finalizada la adición se siguió agitando durante 10 minutos y se añadieron 140 ml de otra disolución de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua DI) a la suspensión. A los 60 minutos de finalizar la adición, la suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó. La torta de filtración se secó y se calcinó a 800 °C durante 60 minutos. Se obtuvieron pigmentos de efecto transparentes de extremado cromatismo y gran brillo con un color de interferencia azul.

Ejemplo 6

[0144] Se suspendieron 100 g del pigmento de efecto obtenido en el ejemplo 4 en 850 ml de agua DI y la suspensión se calentó a 85 °C con agitación turbulenta. El pH se redujo a 4,2 con ácido clorhídrico diluido. Después se añadió una disolución de 0,93 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ en 40 ml de agua DI. Al mismo tiempo se mantuvo el pH constante mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10 %. Una vez finalizada la adición de la disolución, se siguió agitando durante una hora y, a continuación, el pH se ajustó a 10 con sosa cáustica diluida. Después se añadieron a la suspensión 5,7 g de Dynasylan 1146 diluido con 24,3 g de agua DI, se siguió agitando durante 180 minutos y luego la suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó con agua DI. La torta de filtración se secó al vacío a 95 °C. Se obtuvieron pigmentos de efecto transparentes de extremado cromatismo y gran brillo con un color de interferencia azul.

Ejemplo comparativo 1

[0145] Pigmento multicapa con color de interferencia dorado basado en laminillas de mica natural, recubierto con dióxido de titanio, dióxido de silicio y dióxido de titanio, Timiron Splendid Gold, de Merk.

Ejemplo comparativo 2

[0146] Pigmento multicapa con color de interferencia verde basado en laminillas de mica natural, recubierto con dióxido de titanio, dióxido de silicio y dióxido de titanio, Timiron Splendid Blue, de Merk.

Ejemplo comparativo 3

[0147] Pigmento de efecto con color de interferencia azul basado en laminillas de mica sintética, recubierto con dióxido de titanio, SYMIC C261, de ECKART.

Ejemplo comparativo 4

[0148] Pigmento de efecto con color de interferencia azul basado en laminillas de mica natural, recubierto con dióxido de titanio, Pyrisma T40-23 SW Blue, de Merck.

Ejemplo comparativo 5

[0149] Pigmento multicapa con color de interferencia azul basado en laminillas de mica natural, recubierto con dióxido de titanio, dióxido de silicio y dióxido de titanio, Lumina Royal Blue, de BASF.

Ejemplo comparativo 6

[0150] Pigmento de efecto con color de interferencia azul basado en laminillas de mica natural, recubierto con dióxido de titanio, Iriodin 7225 Ultra Blue, de Merk.

II Caracterización de los pigmentos de efecto transparente según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos

IIa Medición del tamaño de partícula

[0151] La curva de distribución de los tamaños de partícula de los pigmentos de efecto transparentes según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinó con el aparato Mastersizer 2000 de Malvern, según las indicaciones del fabricante. Para ello, se pusieron con una pipeta Pasteur aproximadamente 0,1 g del correspondiente pigmento como suspensión acuosa, sin la adición de dispersantes y con agitación continua, en la celda de preparación de muestras del aparato de medida y se realizaron varias mediciones. A partir de los resultados de medida individuales se calcularon los valores medios. La evaluación de las señales de dispersión se llevó a cabo de acuerdo con el método de Fraunhofer.

[0152] Por el tamaño de partícula medio D_{50} se entiende, en el marco de esta invención, el valor D_{50} de la distribución de frecuencias acumuladas de la función de distribución de tamaños promedio en volumen como se obtiene por procedimientos de difracción de láser. El valor D_{50} indica que el 50 % de los pigmentos presenta un diámetro promedio en volumen igual o inferior al del valor indicado, por ejemplo, 20 μm . De la manera correspondiente, los valores D_{10} o D_{90} indican que el 10 % o el 90 % de los pigmentos presentan un diámetro promedio en volumen igual o inferior al correspondiente valor de medida.

[0153] La amplitud ΔD , definida como

$$\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}},$$

indica el ancho de la distribución del tamaño de partículas. Por lo que respecta al aspecto visual de los pigmentos de efecto transparentes según la invención, se prefiere un valor pequeño de ΔD , es decir, poca amplitud.

Tabla 2: Tamaños de partícula

Ejemplo/ejemplo comparativo	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]	Amplitud
Ejemplo 1	28,1	53,0	92,7	1,219
Ejemplo 2	12,2	22,6	39,9	1,228
Ejemplo 3	12,5	23,0	40,4	1,217
Ejemplo 4	11,9	22,4	39,9	1,247
Ejemplo 5	9,3	21,0	43,0	1,608
Ejemplo 6	13,0	22,6	38,6	1,135
Ejemplo comparativo 1	12,6	24,4	44,8	1,320
Ejemplo comparativo 2	8,4	18,9	38,2	1,580
Ejemplo comparativo 3	11,0	32,0	38,5	1,250
Ejemplo comparativo 4	9,7	16,7	28,6	1,132
Ejemplo comparativo 5	10,6	19,7	34,9	1,240

IIb Mediciones de color en función del ángulo

[0154] Para la medición de los valores de color y luminosidad, los pigmentos de efecto según la invención, los pigmentos de los ejemplos comparativos o los sustratos no metálicos en forma de laminillas se mezclaron, con un grado de pigmentación del 6 % en peso (pigmentos) o del 10 % en peso (sustratos), en cada caso con respecto al peso total del barniz húmedo, en un barniz de nitrocelulosa convencional (barniz mixto bronce Dr. Renger Erco 2615e, de Morton). En ello, se prepararon los correspondientes pigmentos o los correspondientes sustratos no metálicos en forma de laminillas y después se dispersaron en el barniz con un pincel. El barniz preparado se aplicó con un aparato de extensión con rasqueta (RK Print Coat Instr. Ltd., aparato de extensión Citenco, modelo K 101) sobre tarjetas de cubrición blancas y negras (Byko-Chart 2853, de Byk-Gardner) con un grosor de película húmeda de 40 μm o de 76 μm (ejemplo 1) y después se dejó secar a temperatura ambiente.

[0155] Se determinaron los valores del color sobre el fondo negro de la tarjeta de cubrición con el aparato medidor de color multiángulo BYK-mac (Byk-Gardner), para un ángulo de incidencia constante de 45 ° (según las indicaciones del fabricante) y distintos ángulos de observación en relación con el ángulo de brillo. Para la caracterización de la intensidad del color se utilizó el valor del cromatismo C^*_{15} , que se midió para un ángulo de 15 ° con respecto al ángulo de brillo, sobre el fondo negro de la tarjeta de cubrición blanca y negra.

[0156] Las muestras de reflexión intensa (caso ideal, espejo) reflejan prácticamente toda la luz incidente en el denominado ángulo de brillo. Cuanto más próxima al ángulo de brillo se mide la aplicación del barniz, más intenso parece el color de interferencia.

5 Tabla 3: Valores de color para un ángulo de observación de 15 ° con respecto al ángulo de brillo

Ejemplo/ejemplo comparativo	a* 15 ° (n) ¹	b* 15 ° (n)	C* 15 ° (n)
Ejemplo 2	-9,10	-44,71	45,63
Ejemplo 3	3,84	-46,22	46,38
Ejemplo 5	6,49	-46,09	46,54
Ejemplo comparativo 2	8,11	-49,70	50,36
Ejemplo comparativo 3	3,30	-39,93	40,06

Medido sobre el fondo negro de la tarjeta de cubrición blanca y negra.

[0157] Como se desprende de los valores superiores de C*₁₅ de la tabla 3, medidos sobre el fondo negro de la tarjeta de cubrición blanca y negra, los pigmentos de efecto transparentes según la invención con color de interferencia azul de los ejemplos 2, 3 y 5 presentan un color claramente más intenso que el pigmento recubierto con una sola capa de dióxido de titanio con color de interferencia azul del ejemplo comparativo 3. Su aspecto óptico es aproximadamente comparable al del pigmento multicapa con color de interferencia azul del ejemplo comparativo 2.

15 Ilc Comparación de la cubrición

[0158] Para determinar el coeficiente de cubrición D_q, definido como

$$D_q = \frac{L_{a, \text{blanco}}}{L_{a, \text{negro}}}$$

20

se registraron los valores de luminosidad L*₂₅ ° de las aplicaciones de barniz de Ilb con un aparato medidor de color multiángulo BYK-mac (Byk-Gardner) para un ángulo de medida de 25 ° sobre los fondos negro y blanco de la tarjeta de cubrición blanca y negra. Para un ángulo de incidencia constante de 45 °, la geometría de medida de 25 ° se refiere a la diferencia con respecto al ángulo de brillo. El ángulo de observación se mide con respecto a la reflexión

25 especular en el plano de iluminación.

[0159] Los pigmentos de efecto según la invención presentan una gran transparencia. Su coeficiente de cubrición D_q es preferentemente ≤ 0,55. El coeficiente de cubrición D_q de los pigmentos de efecto transparentes según la invención de los ejemplos 1 a 5 es en cada caso claramente inferior a 0,5, como se observa en la tabla 4.

30

Ilb Mediciones de brillo

[0160] El brillo es una medida de la reflexión dirigida. Para determinar el brillo, se midieron las aplicaciones de barniz de Ilb sobre el fondo blanco de la tarjeta de cubrición negra y blanca mediante brillómetro Micro-Tri-Gloss, de Byk-Gardner, con un ángulo de medida de 60 ° con respecto a la vertical. Los valores de brillo de los pigmentos de efecto transparentes según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos se exponen en la tabla 4.

35

[0161] Los pigmentos de efecto transparentes según la invención de los ejemplos 1 a 5 muestran en parte mayores valores de brillo que el pigmento con un recubrimiento monocapa del ejemplo comparativo 3. Los valores de brillo de los pigmentos de efecto transparentes según la invención son en ocasiones incluso claramente superiores a los de los pigmentos multicapa con una estructura de refringencia alta/baja/alta de los ejemplos comparativos 2, 4 y 5.

40

45 Ile Mediciones de efecto

[0162] Para describir objetivamente el efecto óptico de los pigmentos de efecto transparentes según la invención, se llevaron a cabo mediciones de efecto con el espectrofotómetro BYK-mac (de Byk-Gardner) en las aplicaciones de barniz de Ilb (véase el catálogo de Byk-Gardner, "Qualitätskontrolle für Lacke und Kunststoffe" 2011/2012, pp. 97/98). Los correspondientes valores de medida de la intensidad de brillo S_i, la superficie de brillo S_a y la granulosis G se resumen en la tabla 4.

50

Tabla 4. Mediciones de efecto, coeficiente de cubrición y valores de brillo

Ejemplo/ejemplo comparativo	S _i 15 ° (n) ¹	S _a 15 ° (n) ¹	G (n) ¹	D _q 25 °	Brillo 60 ° (b) ²
Ejemplo 1	56,13	27,90	16,63	0,4070*	109,1
Ejemplo 2	7,03	26,22	5,75	0,4740	43,7
Ejemplo 3	5,44	22,25	4,62	0,4018	44,0
Ejemplo 4	8,06	28,05	7,12	0,4990	46,8
Ejemplo 5	18,65	34,94	6,24	0,3028	58,9
Ejemplo comparativo 2	6,70	29,53	5,14	0,3671	42,4
Ejemplo comparativo 3	4,69	20,65	4,14	0,3800	39,5
Ejemplo comparativo 4	4,70	21,22	3,13	0,3788	33,2
Ejemplo comparativo 5	4,52	21,80	3,58	0,3717	33,0
Barniz de nitrocelulosa sobre la tarjeta de cubrición negra y blanca	/	/	/	0,1130	92,1
¹ Medido sobre el fondo negro de la tarjeta de cubrición negra y blanca					
² Medido sobre el fondo blanco de la tarjeta de cubrición negra y blanca					
*grosor de película húmeda 76 µm					

[0163] Los valores de efecto S_i, S_a, así como G de los pigmentos de efecto transparentes según la invención de los ejemplos 1 a 5 son superiores o al menos comparables con los valores de los ejemplos comparativos 2 a 5. También aquí puede apreciarse claramente que los efectos ópticos alcanzables están mucho más marcados que en el caso de los pigmentos convencionales con recubrimientos monocapa de los ejemplos 3 y 4. Incluso en comparación con los pigmentos de recubrimiento multicapa de los ejemplos comparativos 2, 4 y 5, los efectos ópticos son al menos equivalentes, aunque en su mayoría son superiores.

10 Iif Prueba del mezclador Waring

[0164] En la industria, muchos barnices se procesan en sistemas circulantes. En este caso, los componentes de los barnices quedan sometidos a elevadas fuerzas de cizallamiento. La prueba del mezclador Waring simula estas condiciones y sirve para evaluar la estabilidad en tuberías circulares o frente al cizallamiento. Precisamente los pigmentos cuyo recubrimiento no se encuentra suficientemente anclado al material de soporte muestran en esta prueba considerables diferencias de los valores de cromatismo en comparación con las aplicaciones sin tratar. Por tanto, la prueba del mezclador Waring puede entenderse como una medida de la adherencia entre las capas de recubrimiento del pigmento frente a las fuerzas de cizallamiento.

[0165] Para ello, los pigmentos de efecto transparentes según la invención o los pigmentos de los ejemplos comparativos se pesaron según la receta indicada a continuación y se empastaron poco a poco con un barniz acrílico convencional en un vaso de 880 ml. Después se ajustó la viscosidad con acetato de butilo/xilol 1:1 a 17" en un vaso DIN de 4 mm. Se prepararon en total 600 g de barniz, 400 g de los cuales se introdujeron en un recipiente de pared doble de 1 kg con refrigeración por agua y se agitaron mediante el aparato Dispermate (Waring Blender), con un accesorio especial. El tiempo de agitación fue de 8 minutos a 13.500 rpm. Después se retiraron 200 g de barniz y el resto se siguió agitando durante 12 minutos.

Receta: 6 % pigmento
8 % acetato de butilo 85
86 % barniz acrílico incoloro
30 % diluyente de acetato de butilo 85/xilol, 1:1

Respectivamente 200 g de barniz sin tratar y tratado se aplicaron sobre una chapa de prueba con un pulverizador automático y la pistola pulverizadora Sata LP-90 con la calibración siguiente:

Calibración: aguja: 1.3.4
presión: 400 kPa (4 bar)

Tandas: el número de tandas de pulverización se eligió para obtener un grosor de la capa de barniz seca de 15-20 µm.

A modo de convención, los pigmentos de efecto se consideran estables al cizallamiento cuando, en la aplicación después de la prueba del mezclador Waring, tanto la diferencia de brillo como la diferencia de color, medidas

próximas al ángulo de brillo, son relativamente pequeñas. El valor $\Delta C^* 15^\circ$ con respecto a la muestra sin tratar debe ser idealmente inferior a 2.

En la tabla 5 se muestra el cambio de color $\Delta C^* 15^\circ$, así como el cambio de brillo $\Delta \text{brillo } 60^\circ$, de la muestra sometida a la prueba del mezclador Waring comparada con la muestra sin tratar, para el ejemplo 4 según la invención.

Tabla 5: Diferencia de brillo y color en la prueba del mezclador Waring

	$\Delta C^* 15^\circ$	$\Delta \text{brillo } 60^\circ$
Ejemplo 4	1,1	-1,0

[0166] Por tanto, la chapa de prueba del ejemplo 4 según la invención satisface los criterios de la prueba. La diferencia de color es insignificamente pequeña y apenas puede apreciarse a simple vista. Incluso con el microscopio óptico apenas pudieron observarse cambios como desprendimientos del recubrimiento u otros defectos superficiales producidos. Los pigmentos de efecto transparentes según la invención se muestran extremadamente estables al cizallamiento, a pesar de la capa espaciadora.

15 Ilg Determinación de la resistencia a productos químicos

[0167] La resistencia a productos químicos de los pigmentos de efecto transparentes según la invención y de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinó mediante aplicaciones de barniz sobre paneles de plástico. Se removieron 6 g del correspondiente pigmento en una mezcla de 90 g de un barniz acrílico incoloro convencional y 10 g de acetato de butilo 85. Después se ajustó la viscosidad con una mezcla de acetato de butilo 85 y xilol 1:1 a 17" en un vaso DIN de 4 mm. En cada caso, 100 g de este barniz se aplicaron cubriendo los paneles con un pulverizador automático de manera análoga a Ilf. Después del recubrimiento, los paneles se hornearon durante 30 minutos a 80 °C. A las 24 horas, los paneles se sumergieron hasta la mitad en sosa cáustica al 10 %. Después de un tiempo de acción de 7 días, los paneles se lavaron con agua DI y después de un tiempo de secado de 2 horas se examinaron visualmente para detectar daños y/o decoloraciones. Además, las decoloraciones se midieron mediante el aparato BYK-mac (Byk-Gardner). Para la caracterización del cambio de color se usó el valor ΔE de la muestra tratada comparado con el de la muestra no tratada para un ángulo de medida de 15 °. Los resultados se reproducen en la tabla 6 a continuación.

30 Tabla 6: Cambio de color ΔE

Ejemplo/ejemplo comparativo	$\Delta E(15^\circ)$
Ejemplo 3	0,3
Ejemplo 4	0,9
Ejemplo comparativo 1	9,3
Ejemplo comparativo 2	19,9
Ejemplo comparativo 5	59,8

[0168] Los pigmentos con un valor $\Delta E(15^\circ) < 3$ pueden considerarse estables a los productos químicos. Los pigmentos de efecto transparentes según la invención de los ejemplos 3 y 4 están claramente por debajo, mientras que los pigmentos de los ejemplos comparativos 1, 2 y 5 superan claramente el valor límite.

35 Ilh Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX)

[0169] Los contenidos de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos de los pigmentos de efecto transparentes según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinaron mediante análisis de fluorescencia de rayos X (FRX). Para ello, los correspondientes pigmentos se incorporaron en una tableta de vidrio de tetraborato de litio y se fijaron en vasos de medida para muestras sólidas que se usaron para la medición. Como aparato de medida se usó el aparato Avantix ARL, de Thermo Scientific. Los valores de medida se reproducen en la tabla 7. En ello, los datos de los distintos contenidos de titanio se indican como TiO_2 , de hierro como Fe_2O_3 , de circonio como ZrO_2 y de estaño como SnO_2 .

45 Tabla 7: Altura h_a de la capa espaciadora y valores de FRX

Ejemplo/ejemplo comparativo	h_a [nm] a partir de MEB	FRX (como óxido metálico)			
		Ti [%]	Fe [%]	Sn [%]	Zr [%]
Ejemplo 1	20	28,6	3,1	0,98	/
Ejemplo 2	21	48,4	2,8	0,84	/

Ejemplo 3	27	45,1	0,04	5,40	/
Ejemplo 4	52	40,4	0,4	/	5,7
Ejemplo 5	16	22,0	/	1,60	/
Ejemplo comparativo 1	sin capa espaciadora	52,8	0,8	/	/
Ejemplo comparativo 2	sin capa espaciadora	60,9	/	/	/
Ejemplo comparativo 3	sin capa espaciadora	52,6	0,05	0,53	/
Ejemplo comparativo 4	sin capa espaciadora	43,4	0,8	7,7	/
Ejemplo comparativo 5	sin capa espaciadora	33,1	1,4	1,9	/

III Prueba del agua de condensación

[0170] Para determinar la resistencia al agua de condensación, los pigmentos de efecto transparente según la invención o los pigmentos de los ejemplos comparativos se incorporaron en un sistema de barniz acuoso y se prepararon las aplicaciones de prueba por pulverización sobre chapas de aluminio. El barniz de base se sobrebarnizó con un barniz transparente 1K habitual en el comercio y a continuación se horneó. Estas aplicaciones se ensayaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 "Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit - Teil 2: Verfahren zur Beanspruchung von Proben in Kondenswasserklimaten" (ISO 6270-2:2005). La adherencia se ensayó mediante rayado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2409 "Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung" (ISO 2409:2013) inmediatamente después de finalizar la prueba en comparación con la muestra sin tratar. En este caso, Gt 0 indica que no ha habido cambios y Gt 5 cambios intensos.

[0171] El comportamiento de hinchamiento se evaluó visualmente inmediatamente después de someter la muestra al agua de condensación en cumplimiento con la norma DIN EN ISO 4628-1 "Beschichtungsstoffe - Beurteilung von Beschichtungsschäden - Bewertung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen - Teil 1: Allgemeine Einführung und Bewertungssystem" (ISO 4628-1:2003). En este caso, la cifra 0 indica que no ha habido cambios y la cifra 5 cambios muy intensos. Finalmente, se determinó la DOI (distinción de imagen) mediante un aparato Wave-scan II de Byk-Gardner.

Tabla 8: Resultados del agua de condensación

Ejemplo/ejemplo comparativo	Brillo a 20 ° antes de la prueba AC	Brillo a 20 ° después de la prueba AC	Pérdida de brillo	DOI	Rayado inmediatamente	Hinchamiento visual
Ejemplo 6	91,2	90,8	< 1 %	80,4	0	0
Ejemplo comparativo 6	90,3	62,1	31 %	56,8	3	4

[0172] El pigmento del ejemplo comparativo 6 presentó un hinchamiento intenso y una mala adherencia entre las capas del recubrimiento. Por el contrario, el pigmento de efecto transparente según la invención del ejemplo 6 se mostró estable y prácticamente no presentó cambios entre antes y después de la prueba.

IIIj Resistencia a UV

[0173] La resistencia a UV de los pigmentos de efecto transparentes según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinó en cumplimiento con la prueba rápida de UV descrita en el documento EP 0870730 A1 para determinación de la actividad fotoquímica de UV en pigmentos de TiO₂. Para ello, se dispersó 1,0 g del correspondiente pigmento en 9,0 g de un barniz con melamina rico en enlaces dobles. Se prepararon muestras de extensión con rasqueta sobre cartón blanco y se secaron a temperatura ambiente. Las muestras extendidas con rasqueta se dividieron y en cada caso, una de las dos secciones se almacenó en oscuridad como muestra sin tratar. A continuación, las muestras se irradiaron durante 150 minutos en un aparato QUV de Q-Panel con luz de contenido UV (lámpara UVA-340, intensidad de irradiación 1,0 W/m²/nm). Inmediatamente después de finalizar la prueba, se midieron con un medidor de color CM-508i de Minolta los valores de color de las muestras tratadas en relación con las correspondientes muestras almacenadas. Los valores ΔE* resultantes, calculados de acuerdo con la fórmula de Hunter, L*a*b*, se representan en la tabla 9.

[0174] En esta prueba se observó esencialmente una coloración grisazulada de la capa de TiO₂ del correspondiente pigmento a causa de la especie Ti(III) formada por efecto de la luz UV. La condición para ello es que el hueco electrónico haya abandonado espacialmente el TiO₂ y no pueda volver a recombinarse directamente con el electrón restante, por ejemplo, por reacción con los enlaces dobles olefínicos del aglutinante. Dado que una

capa de barniz con melamina ralentiza considerablemente la difusión del (vapor de) agua y el oxígeno en la superficie del pigmento, tiene lugar una reoxidación considerablemente retardada de la especie titanio(III), de manera que el agrisamiento medido y el valor ΔE^* pueden usarse como medida de la estabilidad a UV de los pigmentos. Por tanto, un mayor valor numérico ΔE^* de la muestra tratada en comparación con la muestra almacenada sin tratar indica una menor estabilidad a UV del pigmento examinado.

Tabla 9: Resultados de la prueba de UV

Ejemplo/ejemplo comparativo	ΔE^*
Ejemplo 6	3,7
Ejemplo comparativo 6	17,6

[0175] El pigmento del ejemplo comparativo 6 presentó un cambio de color (ΔE^*) claramente mayor que el del ejemplo 6 tras la correspondiente exposición.

Ilk Determinación del grosor medio de los sustratos no metálicos en forma de laminillas, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3, el grosor de capa medio del recubrimiento total, la altura h_a media de la capa espaciadora, así como la altura h_H media de los espacios huecos

[0176] Para ello, los pigmentos de efecto transparentes según la invención se incorporaron al 10 % en un barniz claro 2K Autoclear Plus HS de Sikkens GmbH con un pincel envainado, se aplicaron con una rasqueta espiral sobre una película (grosor de película húmeda 26 μm) y se secaron. Después de 24 horas de secado, se prepararon secciones transversales de estas muestras extendidas con rasqueta. Las secciones transversales se midieron con el MEB, en que para la determinación del grosor medio de los sustratos no metálicos en forma de laminillas se midieron al menos 100 pigmentos individuales, para obtener una estadística de valor informativo.

Para determinar el grosor de capa medio de las capas 2 y 3, el grosor de capa medio del recubrimiento total, la altura h_a media de la capa espaciadora, así como la altura h_H media de los espacios huecos, se tomó como línea de referencia en cada caso la superficie superior e inferior del sustrato, es decir, en cada caso el lado más largo del sustrato no metálico en forma de laminilla que se observa en las secciones transversales con el MEB. En este caso, la línea de referencia se trazó a lo largo de la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla en la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido uniendo entre sí con una recta dos puntos de corte del sustrato no metálico en forma de laminilla - capa opcional 1 o sustrato no metálico en forma de laminilla - capa 2 con los bordes izquierdo y derecho de la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido. Las imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido se examinaron por medio del software de procesamiento de imágenes AxioVision 4.6.3 (de Zeiss).

Se trazaron suficientes líneas paralelas a distancias de 50 nm con un ángulo de 90 ° con respecto a estas dos líneas de referencia para colocar una trama sobre toda la imagen de la sección transversal del pigmento de efecto tomada con el microscopio electrónico de barrido (figura 4). El aumento de la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de barrido fue preferentemente de al menos 50.000 x, con respecto a un aparato Polaroid 545. A partir de la correspondiente línea de referencia superior y inferior del sustrato no metálico en forma de laminilla, se midieron manualmente, en cada caso en dirección hacia la capa 3, las distancias entre los puntos de corte de estas líneas con las correspondientes superficies límite entre la capa opcional 1 y la capa 2, entre la capa 2 y la capa espaciadora, entre la capa espaciadora y la capa 3 y entre la capa 3 y el entorno. En ello, a veces ocurrió que una de las líneas trazadas a una distancia de 50 nm coincidió directamente sobre una conexión o un espaciador. En este caso, solo se registró el correspondiente punto de corte de la línea con la superficie límite entre la capa 3 y el entorno. De estos valores de medida resultaron por sustracción los grosores de capa medios de las capas 2 y 3, el grosor del recubrimiento total, así como la altura h_a de la capa espaciadora.

[0177] Para determinar la altura h_H media de los espacios huecos se tomaron los puntos de corte de estas líneas paralelas con los límites superior e inferior de los espacios huecos dentro de la capa espaciadora.

[0178] A partir de los valores individuales de los grosores de capa, de la altura h_a , así como de la altura h_H determinados de esta manera, se calcularon las correspondientes medias aritméticas, para determinar los valores de los grosores de capa medios, de la altura h_H media o de la altura h_a media indicados anteriormente. Para obtener una estadística con valor informativo, las mediciones descritas anteriormente se llevaron a cabo en al menos 100 líneas.

Con el término “media” se indica en todos los casos la media aritmética.

- [0179]** Las secciones transversales de los pigmentos de los ejemplos comparativos, que no presentan ninguna capa espaciadora sino, en su caso, poros distribuidos estadísticamente dentro del recubrimiento, se examinaron igualmente de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente mediante imágenes de secciones transversales tomadas con el microscopio electrónico de barrido. En ello, siempre que una de las líneas paralelas coincidió sobre uno o varios poros, se determinó la altura del poro o los poros, el punto central del poro o los poros y la distancia del punto central del poro o los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato.
- 10 **[0180]** Como alternativa a las secciones transversales, los pigmentos de efecto transparentes según la invención pueden seccionarse mediante el procedimiento FIB (FIB = haz de iones enfocado). Para ello, un haz fino de iones muy acelerados (por ejemplo, galio, xenón, neón o helio) se concentra en un punto por medio de un sistema óptico para iones y se hace pasar en líneas sobre la superficie del pigmento de efecto que se procesa. Al chocar con la superficie del pigmento de efecto, los iones liberan una gran parte de su energía y destruyen el recubrimiento en ese punto, lo que da lugar a una erosión del material en líneas. Mediante las imágenes tomadas después con el microscopio electrónico de barrido, también pueden determinarse de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente la altura h_a media, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3, así como el grosor de capa medio del recubrimiento total. El grosor medio del sustrato no metálico en forma de laminilla también puede determinarse a partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido de los pigmentos de efecto seccionados mediante el procedimiento FIB.

Tabla 10: Caracterización del recubrimiento

Ejemplo/ejemplo comparativo	ds2 [nm]	ds3 [nm]	ds2/ds3	h _{ma} [nm]	h _{Rma}	σh _{Rma} [%]	n _s	S _D [%]	A _H [%]
Ejemplo2	50	66	0,76	59,4	0,44	4,4	3,3	22,9	77,1
Ejemplo 3	53	61	0,87	62,0	0,49	6,4	6,3	31,0	69,0
Ejemplo 4	57	56	1,02	67,0	0,51	13,8	3,3	17,1	82,9
Ejemplo 5	56	51	1,10	62,6	0,52	6,4	13,3	66,5	33,5
Ejemplo comparativo 3	Sin capa espaciadora					30,4	10	50,3	49,7
ds ₂ [nm] = grosor de capa medio de la capa 2 ds ₃ [nm] = grosor de capa medio de la capa 3 h _{ma} = centro de la capa espaciadora (suma del grosor de capa de la capa opcional 1, la capa 2 y la mitad de la altura h _a) h _{Rma} = altura relativa de la capa espaciadora σh _{Rma} = desviación estándar de la altura relativa de la capa espaciadora n _s = número medio de puentes por μm A _H [%] = proporción superficial de los espacios huecos S _D = densidad numérica de puentes [%]									

- [0181]** En la tabla 7 se muestra la altura h_a media de la capa espaciadora de los pigmentos medidos. A diferencia de los pigmentos de los ejemplos comparativos 1 a 5, todos los pigmentos de efecto transparentes según la invención presentan una capa espaciadora.

- [0182]** El pigmento del ejemplo comparativo 3 no presenta ninguna capa espaciadora, sino poros distribuidos estadísticamente dentro del recubrimiento (figura 5). En la tabla 10, con el valor en la columna de σh_{Rma} [%] para el ejemplo comparativo 3 se indica la desviación estándar de las distancias de los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato.

- Sin embargo, dado que el pigmento del ejemplo comparativo 3 solo contiene algunos poros distribuidos estadísticamente, la densidad numérica de puentes S_D es del 50,3 %. La desviación estándar de las distancias de los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato es del 30,4 %, lo que demuestra que los poros están distribuidos estadísticamente dentro del recubrimiento total. Algo distinto ocurre con el pigmento de efecto transparente según la invención del ejemplo 5. Aquí también la densidad numérica de puentes S_D , del 66,5 %, es bastante elevada, pero la desviación estándar de la altura relativa del centro de la capa espaciadora h_{Rma} es del 6,4 %, lo que demuestra que la capa espaciadora se halla en una posición definida dentro del recubrimiento. Por lo tanto, es posible comparar la desviación estándar de las distancias de los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato del pigmento del ejemplo comparativo 3 con la desviación estándar de la altura relativa del centro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto transparentes según la invención de los ejemplos 2 y 5.

- [0183]** La capa espaciadora influye en las propiedades ópticas de los pigmentos de efecto transparentes según la invención. Además de una gran transparencia, gran brillo y gran intensidad cromática, los pigmentos de efecto transparentes según la invención presentan muy buena estabilidad mecánica y química. Ninguno de los 5 pigmentos de los ejemplos comparativos presenta en conjunto las propiedades mencionadas en un grado satisfactorio.

III Imágenes del microscopio electrónico de barrido

- 10 **[0184]** Las imágenes del microscopio electrónico de barrido se obtuvieron a partir de secciones transversales de los pigmentos de efecto transparentes según la invención con el microscopio electrónico de barrido Supra 35 (Zeiss). El microanálisis de dispersión de energía de rayos X (análisis DEX) se realizó con el aparato EDAX Sapphire, de EDAX.

15 III Ejemplos prácticos de utilización

Ejemplo práctico de utilización I: loción corporal

20 **[0185]**

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>		85,80	
	Pigmento de efecto del ejemplo 1	0,20	
Aqua	Agua		
Glycerin	Glicerina 85 %	2,00	H. Erhard Wagner
Xanthan Gum	Keltrol CG-T	0,60	CP Kelco
<i>Fase B</i>			
Isopropyl Palmitate	Palmitato de isopropilo	3,00	H. Erhard Wagner
Glyceryl Stearate	Aldo MS K FG	2,00	Lonza
Cocos Nuifera Oil	Ewanol KR	2,00	H. Erhard Wagner
Cetaryl Alcohol	Tego Alkanol 1618	2,00	Evonik
Dimethicone	Element 14 PDMS	1,00	Momentive
Sodium Polyacrylate	Cosmedia SP	0,50	BASF
<i>Fase C</i>			
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Euxy, PE 9010	0,80	Schülke & Meyr
Fragrance	Vitamin Bomb	0,10	Bell Europe

- [0186]** El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede emplearse en el intervalo del 0,1 al 2,5 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la loción corporal. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con agua.

25

- [0187]** Se dispersó Keltrol CG-T en la fase A y se calentó a 75 °C. La fase B se calentó a 75 °C por separado. A continuación, se añadió lentamente la fase B a la fase A. La emulsión se enfrió a temperatura ambiente con agitación y se le añadió la fase C individualmente.

30 Ejemplo práctico de utilización 2: sombra de ojos en crema

[0188]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Microcrystalline Wax	Cera TeCero 1030 K	4,50	Tromm Wachs
Copernicia Cerifera Cera	Cera de carnauba LT124	4,50	Tromm Wachs
Isohexadecane	Isohexadecano	21,00	Ineos
Cyclopentasiloxane, Dimethicone/Vinyltrimethylsiloxysilicate Cross polymer	Gel de resina de elastómero de silicona Belsil RG 100	8,00	Wacker
Trimethylsiloxypheyl Dimethicone	Belsil PDM 20	6,00	Wacker

Dimethicone	Belsil DM 100	14,00	Wacker
Caprylic/ Capric Triglyceride	Miglyol 812	7,00	Sasol
Cyclomethicone (y) Quaternium-90 Bentonite (y) Propylene Carbonate	Tixogel VSP-1438	5,00	BYK
Fase B			
	Pigmento de efecto del ejemplo 5	30,00	

[0189] El pigmento de efecto del ejemplo 5 puede emplearse en el intervalo del 5 al 30,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la sombra de ojos. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con isohexadecano.

5

[0190] La fase A se mezcló y se calentó a 85 °C, la fase B se añadió a continuación a la fase A con agitación. Después de su transferencia a un recipiente adecuado, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente.

Ejemplo práctico de utilización 3: gel de ducha

10

[0191]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
	Pigmento de efecto del ejemplo 4	0,10	
Aqua	Agua	58,50	
Acrylates Copolymer	Carbopol Aqua SF-1	5,50	Lubrizol
Fase B			
Sodium Hydroxide	NaOH (al 10 % en peso)	1,50	
Fase C			
Sodium Laureth Sulfate	Zetesol NL-2 U	22,00	Zschimmer & Schwarz
Cocamidopropyl Betaine	Amphotensid B5	6,00	Zschimmer & Schwarz
PEG-7 Glyceryl Cocoate	Emanon HE	2,00	Kao Corp.
Disodium Laureth Sulfosuccinate	Sectacin 103 Spezial	2,00	Zschimmer & Schwarz
Fase D			
Phenoxyethanol (y) Piroctone Olamine	Nipaguard PO 5	0,60	Clariant
Fragrance	Water Lily OA	0,20	Bell Flavors and Fragrances
Sodium Chloride	Cloruro de sodio	1,60	VWR

[0192] El pigmento de efecto del ejemplo 4 puede emplearse en el intervalo del 0,01 al 1,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del gel de ducha. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con agua.

15

[0193] La fase A se agitó, después se le añadió la fase B y se agitó hasta alcanzar un aspecto homogéneo. La fase C se pesó por separado, se mezcló brevemente y se añadió a la fase AB. A continuación, se volvió a agitar y se añadió la fase D individualmente.

20

Ejemplo práctico de utilización 4: sombra de ojos prensada

[0194]

25

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Talc	Polvos de talco	36,00	VWR
Bentonite	Optigel CK-PC	5,00	BYK
Synthetic Fluorophlogopite	Synafil S 1050	13,00	ECKART
Aluminium Starch Octenylsuccinate	Agenaflo OS 9051	10,00	Agrana

Magnesium Stearate	Estearato de magnesio	6,00	
	Pigmento de efecto del ejemplo 3	20,00	
<i>Fase B</i>			
Cyclomethicone	Xiameter PMX-0345	5,00	Dow Corning
Octyldodecyl Stearoyl Stearate	Ceraphyl 847	5,00	Ashland

[0195] El pigmento de efecto del ejemplo 3 puede emplearse en el intervalo del 5,0 al 40,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la sombra de ojos. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con talco.

5

[0196] La fase A se mezcló durante 30 segundos a 2.500 rpm en un mezclador de alta velocidad. A continuación, se añadió la fase B y la mezcla se mezcló durante 60 segundos a 3.000 rpm en el mismo mezclador. Finalmente, la mezcla de polvos se prensó en la forma deseada a 10 MPa (100 bar) durante 30 segundos con una prensa para sombra de ojos.

10

Ejemplo práctico de utilización 5: rímel

[0197]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Aqua	Agua	73,00	
Bentonite (y) Xanthan Gum	Optigel WX-PC	2,00	BYK
<i>Fase B</i>			
Cetyl Alcohol (y) Glyceryl Stearate (y) PEG-75 Stearate (y) Ceteth-20 (y) Steareth-20	Emulium Delta	5,00	Gattefosse
C10-18 Triglycerides	Lipocire A en pellets	2,00	Gattefosse
Ozokerite	Kahlwax 1899	2,00	Kahl
Glyceryl Behenate	Compritrol 888 CG en pastillas	2,00	Gattefosse
Butylene Glycol Cocoate	Cocoate BG	4,00	Gattefosse
<i>Fase C</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 1	5,00	
Phenoxyethanol (y) Piroctone Olamine	Nipaguard PO5	0,50	Clariant
Glycine Soja (Soybean) Oil, Dicaprylyl Ether, Magnolia Grandiflora Bark Extract, Lauryl Alcohol	Follicusan DP	3,00	CLR Berlin
Water, Hydrolyzed Corn Starch, Beta Vulgaris (Beet) Root Extract	DayMoist CLR	1,00	CLR Berlin
Linoleic Acid (y) Linolenic Acid	Vitamina F forte	0,50	CLR Berlin

15

[0198] El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede emplearse en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del rímel. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con el agua de la fase A.

20

[0199] La fase A se agitó con gran cizallamiento. La fase B se pesó por separado. Las fases A y B se calentaron a 85 °C por separado y después se añadió la fase B a la fase A. A continuación, la fase AB se enfrió a 45 °C y durante el enfriamiento se añadió poco a poco la fase C con agitación.

Ejemplo práctico de utilización 6: gel capilar

25

[0200]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Sodium Magnesium Silicate (nano)	Laponite XLG	2,00	BYK
Aqua	Agua	94,80	
<i>Fase B</i>			

	Pigmento de efecto del ejemplo 1	0,10	
Citric Acid (y) Water	Ácido cítrico (al 10 %)	0,30	
Glycerin, Water, Avena Strigosa Seed Extract, Lecithin, Potassium Sorbate, Citric Acid	Aquarich	1,50	Rahn AG
Fragrance	Lichi y uva	0,10	Bell Europe
Methylisothiazolinone (y) Phenethyl Alcohol (y) PPG-2-Methyl Ether	Optiphen MIT Plus	1,20	Ashland

[0201] El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede emplearse en el intervalo del 0,01 al 2,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del gel capilar. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con agua.

5

[0202] El ingrediente Laponite XLG se agitó en agua hasta que la fase A se clarificó. Después se le añadió el pigmento del ejemplo 1 correspondiente a la fase B con agitación. Finalmente, se añadieron uno tras otro los ingredientes restantes de la fase B.

10 Ejemplo práctico de utilización 7: polvos corporales

[0203]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Synthetic Fluorophlogopite	Synafil S 1050	40,00	Eckart
Polypropylene	Synafil W 1234	8,00	Eckart
Bentonite	Optigel CK-PC	10,00	BYK
Talc	Polvos de talco	18,00	VWR
Magnesium Stearate	Estearato de magnesio	4,00	Applichem
	Pigmento de efecto del ejemplo 1	20,00	

15 **[0204]** El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede emplearse en el intervalo del 0,2 al 5,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de los polvos corporales. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con Synafil S 1050.

[0205] La fase A se mezcló y a continuación los polvos se transfirieron a un recipiente adecuado.

20

Ejemplo práctico de utilización 8: brillo de labios

[0206] mm

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Hydrogenated Polyisobutene (y) Ethylene/Propylene/Styrene Copolymer (y) Butylene/Ethylene/Styrene Copolymer	Versagel ME 750	75,30	Penreco
Simmondsia Chinensis (Jojoba) Seed Oil	Aceite de jojoba natural	2,00	BioChemica
Caprylyl Trimethicone	Silicona Silcare 31M50	7,00	Clariant
Stearyl Dimethicone	Silicona Silcare 41M65	3,20	Clariant
Hydrogenated Polydecene	Dekanex 2004 FG	4,00	IMCD
Isopropyl Myristate	Miristato de isopropilo	4,50	VWR
<i>Fase B</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 1	4,00	

25

[0207] El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede emplearse en el intervalo del 0,10 al 8,00 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del brillo de labios. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con Versagel ME 750.

[0208] La fase A se calentó a 85 °C, a continuación, se le añadió el pigmento de efecto del ejemplo 1 correspondiente a la fase B, se agitó hasta obtener una consistencia uniforme y se transfirió a un recipiente para brillo de labios.

5

Ejemplo práctico de utilización 9: barra de labios

[0209]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Octyldodecanol	Eutanol G	42,5	BASF
Candelilla Cera	Kahlwax 2039	6,00	Kahl
Copernicia Cerifera (Carnauba) Wax	Kahlwax 2442	6,00	Kahl
Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	Softisan 649	10,00	Sasol
Polyisobutene	Rewopal PIB 1000	10,00	Evonik
Hydrogenated Polydecene	Polideceno Silkflo 364 NF	5,00	Ineos
C10-18 Triglycerides	Lipocire A en pellets	5,00	Gattefosse
Acacia Decurrens/Jojoba/Sunflower Seed Wax/Polyglyceryl-3 Esters	Hydracire S	5,00	Gattefosse
Tocopheryl Acetate	Acetato de dl- α -tocoferilo	0,50	IMCD
<i>Fase B</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 1	10,00	

10

[0210] El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede emplearse en el intervalo del 0,5 al 20,00 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la barra de labios. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con Eutanol G.

15 **[0211]** La fase A se calentó a 85 °C, después se añadió la fase B a la fase A y se mezcló. A continuación, esta mezcla se transfirió a una temperatura de 75 °C a un molde de barras de labios.

Ejemplo práctico de utilización 10: lápiz de ojos líquido

20 **[0212]**

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Aqua	Agua	56,90	
Bentonite (y) Xanthan Gum	Optigel WX-PC	1,40	
<i>Fase B</i>			
Lecithin	Emulmetik 100	0,10	Lucas Meyer
Copernicia Cerifera Cera	Kahlwax 2442	1,00	Kahl
Stearic Acid	Ácido esteárico	3,50	Lipo Chemicals
Hydrogenated Polyisobutene	Panalane L14 E	5,00	Ineos
Polysorbate 60	Mulsifan CPS 60	1,50	Zschimmer & Schwarz
<i>Fase C</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 3	4,00	
Polyurethane-35	Baycusan C 1004	18,00	Bayer Cosmetics
Aqua y CI 77499 y Methylpropanediol y Ammonium Acrylates Copolymer y Simethicone and Caprylyl Glycol y Phenylpropanol Sodium Acrylates Copolymer	WorléeBase AQ 77499/1	8,00	Worlée
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Euxyl PE 9010	0,60	Schülke & Mayr

[0213] El pigmento de efecto del ejemplo 3 puede emplearse en el intervalo del 0,5 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del lápiz de ojos. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación

puede llevarse a cabo con agua.

[0214] El ingrediente Optigel WX-PC se dispersó en el agua de la fase A y se agitó durante 10 minutos. Las fases A y B se calentaron a 80 °C por separado. Después, la fase B se añadió lentamente a la fase A con agitación.

5 Después del enfriamiento a 45 °C, se añadieron uno tras otro los ingredientes de la fase C y la mezcla se transfirió a un envase apropiado.

Ejemplo práctico de utilización 11: mousse

10 **[0215]**

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Cyclopentasiloxane	Ciclosiloxano Xiameter PMX-0245	8,60	Dow Corning
Hydrogenated Polyisobutene	MC 30	4,00	Sophim
Dimethicone (y) Dimethicone Crosspolymer	Mezcla de elastómero de silicona Dow Corning 9041	37,14	Dow Corning
Squalane	Escualano	5,74	Impag
Isononyl Isononanoate	Dermol 99	10,16	Akzo International
Hydrogenated Jojoba Oil	Manteca de jojoba LM	2,15	Desert Whale
Hydrogenated Jojoba Oil	Manteca de jojoba HM	1,00	Desert Whale
C30-45 Alkyl Methicone (y) C30-45 Olefin	Cera cosmética Dow Corning AMS-C30	1,15	Dow Corning
Stearyl Dimethicone	Cera cosmética Dow Corning 2503	0,47	Dow Corning
Cyclopentasiloxane (y) Polypropylsilsesquioxane	Dow Corning 670 líquido	5,00	Dow Corning
<i>Fase B</i>			
Dimethicone/ Vinyl Dimethicone Crosspolymer	Dow Corning 9506 en polvo	16,02	Dow Corning
Silica Dimethyl Silylate	Covasilic 15	0,17	LCW
Talc	Polvos de talco	5,00	Sigma-Aldrich
	Pigmento de efecto del ejemplo 1		
<i>Fase C</i>			
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Euxyl PE 9010	0,40	Schülke & Mayr

[0216] El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede emplearse en el intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la mousse. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación

15 puede llevarse a cabo con el elastómero Dow Corning 9041.

[0217] La fase A se mezcló y se calentó hasta que todo se hubo fundido. La fase B se pesó por separado y se mezcló durante 60 segundos a 2.400 rpm con un mezclador de alta velocidad. La mitad de la fase A fundida se añadió a la fase B y volvió a mezclarse en el mezclador durante 30 segundos a 2.400 rpm. A continuación, se añadió

20 también la parte restante de la fase B a la fase A y volvió a mezclarse durante 30 segundos a 2.400 rpm. Finalmente, se añadió la fase C a la fase AB y volvió a mezclarse durante 30 segundos a 2.400 rpm en el mezclador de alta velocidad.

Ejemplo práctico de utilización 12: esmalte de uñas

25

[0218]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 5	4,00	
<i>Fase B</i>			
Butylacetat (y) Ethylacetat (y) Nitrocellulose (e) Isopropyl Alcohol	Base de esmalte de uñas International Lacquers 15244	96,00	International Lacquers

[0219] El pigmento de efecto del ejemplo 5 puede emplearse en el intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con

respecto al peso total de la formulación del esmalte de uñas. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con el esmalte de uñas de International Lacquers.

[0220] Las fases A y B se mezclaron y a continuación se transfirieron a un recipiente adecuado.

5

Ejemplo práctico de utilización 13: esmalte de uñas con efecto suave al tacto ("Soft Touch").

[0221]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 2	4,00	
Polypropylene	Synafil W 1234	5,00	Eckart
<i>Fase B</i>			
Butylacetat (y) Ethylacetat (y) Nitrocellulose (e) Isopropyl Alcohol	Base de esmalte de uñas International Lacquers 15244	91,00	International Lacquers

10

[0222] El pigmento de efecto del ejemplo 2 puede emplearse en el intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del esmalte de uñas. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con el esmalte de uñas de International Lacquers.

15 **[0223]** La fase A se mezcló, se añadió a la fase B y, a continuación, el esmalte de uñas se transfirió a un recipiente adecuado.

Ejemplo práctico de utilización 14: esmalte de uñas acuoso

20 **[0224]** Los pigmentos de los ejemplos 1 a 6 pueden emplearse en un esmalte de uñas acuoso según el ejemplo 1 del documento WO 2007/115675 A2. El grado de pigmentación es en este caso del 0,1 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación.

Ejemplo práctico de utilización 15: sombra de ojos líquida

25

[0225]

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Aqua	Agua	73,80	
Glycerin	Glicerina	3,00	H. Erhard Wagner
<i>Fase B</i>			
PEG-800	Poliglicol 35000 S	0,60	Clariant
Ammonium Acryloyldimethyltaurate/ VP Copolymer	Aristoflex AVC	0,80	Clariant
Acrylates Copolymer	Worlee Micromer CEK 20/50	5,00	Worlee
<i>Fase C</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 3	10,00	
Divinyldimethicone/ Dimethicone Copolymer C12-C13 Pareth-3, C12- C13 Pareth-23	Emulsión no iónica Dow Corning HMW 2220	6,00	Dow Corning
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Euxyl PE9010	0,80	Schülke & Mayr

30 **[0226]** El pigmento de efecto del ejemplo 3 puede emplearse en el intervalo del 0,10 al 20,00 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la sombra de ojos. La compensación hasta el 100 % en peso de la formulación puede llevarse a cabo con agua.

35 **[0227]** La fase A se agitó, a continuación, se añadieron individualmente a la fase A los ingredientes de la fase B y se agitó hasta obtener una consistencia uniforme. Después se añadieron individualmente a la fase AB los ingredientes de la fase C y se agitó hasta obtener de nuevo una consistencia uniforme.

Figura 1: Imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de un pigmento de efecto según la invención con un aumento de 50.000 x (con respecto a un aparato Polaroid 545).

Figura 2: Imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de un pigmento de efecto según la invención con un aumento de 50.000 x (con respecto a un aparato Polaroid 545).

Figura 3: Imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de un pigmento de efecto según la invención con un aumento de 20.000 x (con respecto a un aparato Polaroid 545).

10 Figura 4: Corte de la imagen de la sección transversal tomada con el microscopio electrónico de la figura 2 con la línea de referencia trazada en la superficie límite entre el sustrato no metálico en forma de laminilla y el recubrimiento y líneas perpendiculares con respecto a la línea de referencia. Se marcan con "x" los puntos de corte con las superficies límite.

15 Figura 5: Imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido de la sección transversal del ejemplo comparativo 3 con un aumento de 20.000 x (con respecto a un aparato Polaroid 545).

Figura 6: Representación esquemática de la capa espaciadora.

20 Figura 7: Representación esquemática de la posición de la capa espaciadora.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato no metálico en forma de laminilla y un recubrimiento aplicado sobre el sustrato, en que el recubrimiento presenta
 - a) opcionalmente una capa 1 con un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,
 - b) una capa 2 de alta refringencia con un índice de refracción $n > 1,8$ y un grosor medio de capa en el intervalo de 30 nm a 300 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico,
 - c) una capa 3 de alta refringencia con un índice de refracción $n > 1,8$ y un grosor medio de capa en el intervalo de 30 nm a 300 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico,
 y en que al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos diferentes y las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora.
2. Pigmento de efecto transparente según la reivindicación 1, en que el sustrato no metálico en forma de laminilla se elige del grupo compuesto de laminillas de mica natural, laminillas de mica sintética, laminillas de vidrio, laminillas de SiO_2 , laminillas de Al_2O_3 , laminillas de caolín, laminillas de talco, laminillas de oxiclورو de bismuto y sus mezclas y el sustrato no metálico en forma de laminilla está recubierto opcionalmente con al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico y calcinado.
3. Pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones anteriores, en que los al menos dos iones metálicos diferentes de la capa 2 y/o la capa 3 se eligen del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co.
4. Pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones anteriores, en que los al menos dos iones metálicos diferentes de la capa 2 y/o la capa 3 se eligen del grupo de metales compuesto de Ti, Fe, Sn y Zr.
5. Pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones anteriores, en que la proporción de iones metálicos no colorantes, elegidos del grupo de metales compuesto de Ti, Sn, Zr, Ca, Sr, Ba y Zn, es en total $> 13 \%$ en peso, y la proporción de iones metálicos colorantes, elegidos del grupo de metales compuesto de Fe, Ti, Sn, Mn, Ni, Sb, Ag, Cu, Ce, Cr y Co, es en total $\leq 4 \%$ en peso en el pigmento de efecto, proporción determinada en cada caso mediante FRX, calculada en cada caso como metal elemental y en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto transparente según la invención.
6. Pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones anteriores, en que la al menos una capa espaciadora está dispuesta esencialmente paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla.
7. Pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones anteriores, en que la capa espaciadora presenta conexiones y espacios huecos.
8. Pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones anteriores, en que la capa espaciadora presenta en cada caso una altura h_a media en el intervalo de 5 nm a 120 nm.
9. Pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones anteriores, en que el pigmento de efecto comprende capas adicionales de alta y baja refringencia, así como, opcionalmente al menos una capa espaciadora adicional.
10. Procedimiento para la preparación del pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones 1 a 8, en que el procedimiento se compone de las etapas siguientes:
 - (i) aplicación opcional de una capa no calcinada, que comprende o se compone de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, sobre el sustrato no metálico en forma de laminilla,
 - (ii) aplicación secuencial de tres capas no calcinadas A, B y C, en cada caso de o con al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en que las capas A, B y C se disponen directamente unas sobre otras y en que el al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico aplicado en la capa B es distinto, en cuanto al ión metálico, del ión o los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos

metálicos de la capa A y/o la capa C,

(iii) calcinación del producto obtenido en la etapa ii) a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 1.000 °C con la obtención del pigmento de efecto transparente que comprende al menos una capa espaciadora.

5 11. Procedimiento para la preparación del pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones 1 a 8, en que el procedimiento se compone de las etapas siguientes:

(i) aplicación secuencial de dos capas no calcinadas B y C, en cada caso de o con al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, sobre un sustrato no metálico calcinado con un recubrimiento monocapa o
10 multicapa, en que las capas B y C se disponen directamente unas sobre otras y en que el al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico aplicado en la capa B es distinto, en cuanto al ión metálico, del ión o los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de la capa C y/o de la capa que limita directamente con la capa B en dirección hacia el sustrato.

(ii) calcinación del producto obtenido en la etapa i) a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 1.000 °C con la
15 obtención del pigmento de efecto transparente que comprende al menos una capa espaciadora.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, en que los iones metálicos contenidos en la capa B se difunden al menos parcialmente a la capa A y/o la capa C con la formación de al menos una capa espaciadora en el pigmento de efecto calcinado.

20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, en que los dos o tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados secuencialmente para la generación de las capas B y C o de las capas A, B y C no comprenden o son ningún ión metálico elegido del grupo de metales compuesto de Si, Mg y Al.

25 14. Uso de los pigmentos de efecto transparentes según una de las reivindicaciones 1 a 9 en formulaciones cosméticas, plásticos, películas, materiales textiles, materiales cerámicos, vidrios, pinturas, tintas de impresión, otras tintas, barnices y/o barnices en polvo.

30 15. Objeto que comprende al menos un pigmento de efecto transparente según una de las reivindicaciones 1 a 9.

Figura 1:

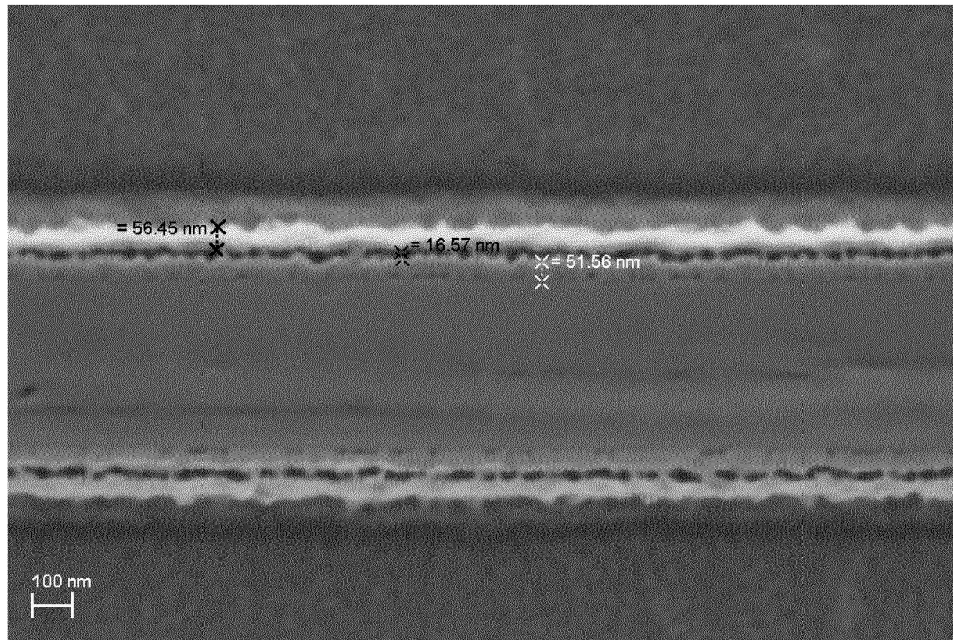


Figura 2:

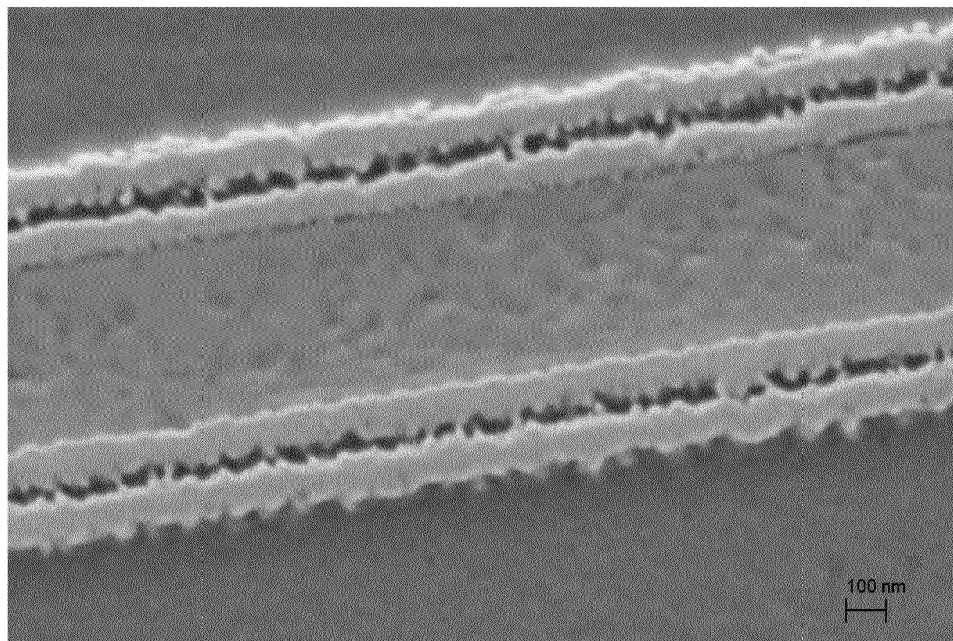


Figura 3:

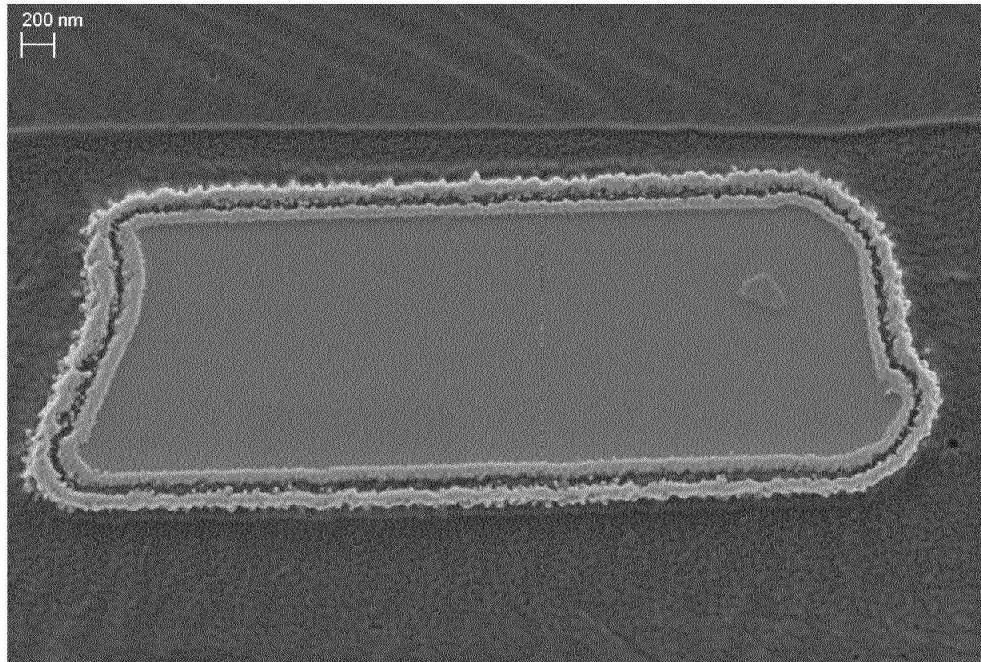


Figura 4:

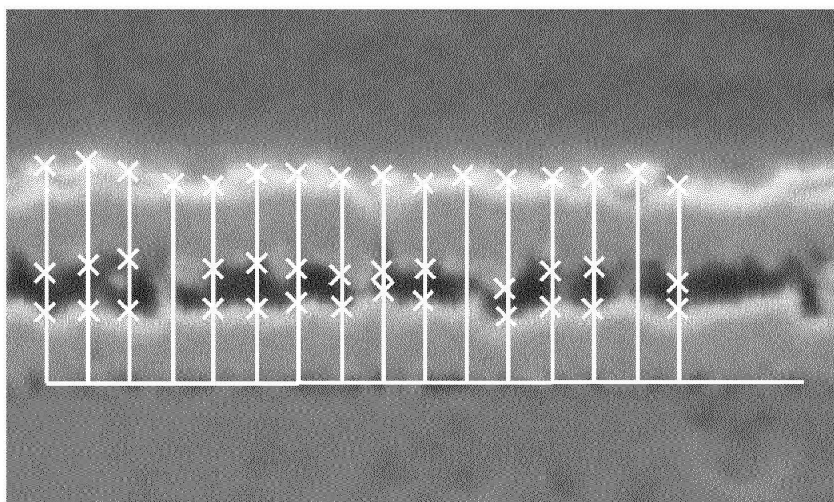


Figura 5:

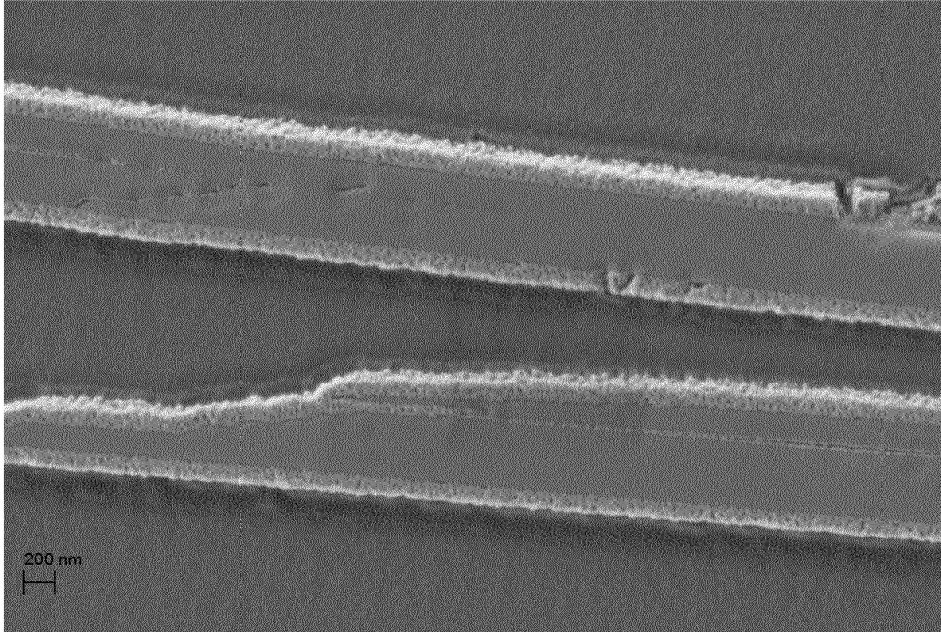


Figura 6:

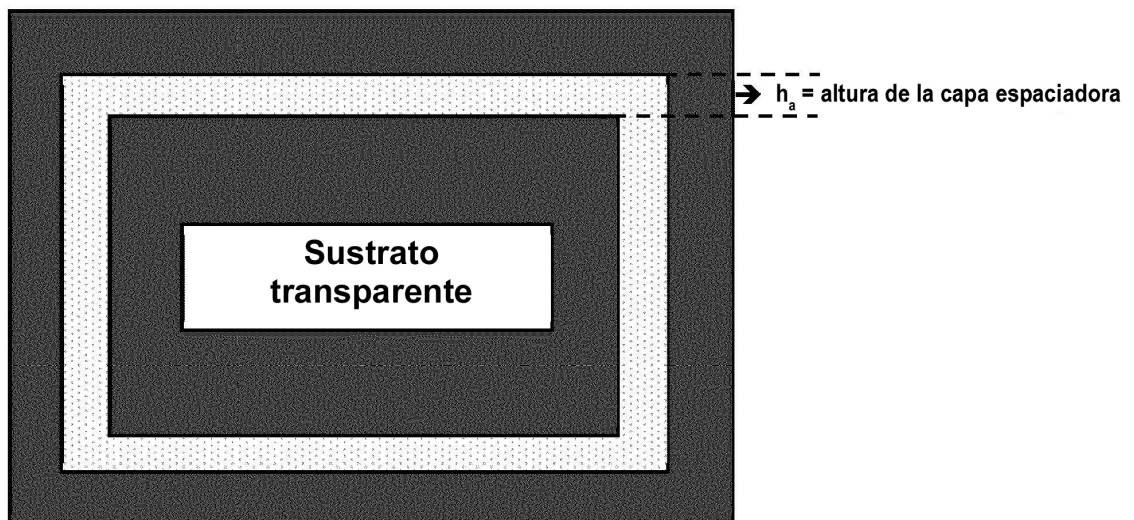


Figura 7:

