

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 773**

51 Int. Cl.:

C01F 7/02 (2006.01)
C01F 7/34 (2006.01)
C01F 7/44 (2006.01)
C09C 1/48 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2014** **E 14001292 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018** **EP 2799398**

54 Título: **Copos de α -Alúmina**

30 Prioridad:

30.04.2013 EP 13002293

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SUZUKI, RYUTA;
PFAFF, GERHARD;
SCHOEN, SABINE;
MATSUDA, NORIYUKI y
NITTA, KATSUHISA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 684 773 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

Copos de α -Alúmina

La presente invención se relaciona con copos de α - Al_2O_3 y al uso de los mismos en pinturas, recubrimientos industriales, recubrimientos de automóviles, tintas de impresión, formulaciones cosméticas y en particular como sustrato transparente para pigmentos de efecto.

Con el uso de pigmentos perlados con base en copos transparentes naturales o sintéticos se puede lograr impartir un brillo perlado, brillo metálico, visos de color o efecto multicolor. Los pigmentos perlados con base en copos de α - Al_2O_3 son bien conocidos en la literatura y están disponibles comercialmente bajo la marca comercial Xirallic® de Merck KGaA.

Los factores importantes de un sustrato para un pigmento de efecto son el tamaño de partícula, la forma, la propiedad superficial, el índice de refracción y similares. Dado que las partículas grandes y pequeñas tienen diferentes proporciones de reflexión y transmisión de luz sobre la superficie de la partícula, la uniformidad en el tamaño de partícula es esencial para el color vivo y uniforme. Además, el tamaño de partícula afecta en gran medida la coloración del pigmento perlado porque está estrechamente relacionado con la longitud de onda de la luz. Es decir, cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor es el área superficial, lo que aumenta la coloración y mejora la reflectividad, y ofrece un color más vivo. Sin embargo, al recubrir metales u óxidos metálicos en la superficie de los copos de Al_2O_3 , generalmente no es fácil proporcionar recubrimientos uniformes sobre ellos y, por lo tanto, produce una disminución en la proporción de aspecto, lo que reduce el efecto de la interferencia de la luz deteriorando así el brillo de los colores perlados resultantes.

α - Al_2O_3 en la forma de copos hexagonales que tienen un diámetro de partícula mayor de 10 μm y una proporción de aspecto (diámetro/espesor de partícula) de 5-10 se conoce de la Publicación de Patente Japonesa No. 111239/1982.

La Publicación de Patente Japonesa No. 72572/1991 divulga α - Al_2O_3 en la forma de copos que tienen un diámetro de partícula promedio de 0.5-3 μm .

La Publicación de Patente Japonesa No. JP 39362/1992 divulga Al_2O_3 en la forma de finas partículas laminares de un sistema de cristal hexagonal con el plano perpendicular al eje c crecido en una placa.

Se divulgan los copos de Al_2O_3 compuestos de óxido de aluminio (como constituyente mayor) y de dióxido de titanio (como constituyente menor) en el documento U.S. 5.702.519. Los copos de Al_2O_3 tienen un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 5-60 μm , un espesor menor de 1 μm , y una proporción de aspecto de > 20.

Los documentos WO 2006/101306 A1 y WO 2008/026829 A1 se relacionan con copos de Al_2O_3 dopados con cinc y con pigmentos perlados con base en estos copos de Al_2O_3 . Los copos de Al_2O_3 tienen un espesor promedio de 0.5 μm o menos y un diámetro promedio de partícula de $\geq 15 \mu\text{m}$ y una gran proporción de aspecto (diámetro/espesor) de ≥ 50 . Estos copos de Al_2O_3 dopados con zinc no son estables bajo condiciones ácidas y, por lo tanto, no son adecuadas para todas las aplicaciones.

El documento US 2010/015445 A 1 divulga partículas de α -alúmina en forma de copos que exhiben un espesor promedio de 500 nm o menos y un diámetro de partícula promedio de 30 μm o superior que se usan como sustrato de pigmentos perlados.

Los copos de Al_2O_3 de la técnica anterior tienen las desventajas de que no tienen una alta estabilidad química y/o no tienen la suavidad deseada para el uso de copos en aplicaciones cosméticas y de pintura.

El objeto de la presente invención es proporcionar copos mejorados de Al_2O_3 que tengan al mismo tiempo una alta estabilidad química, una superficie lisa y una gran blancura.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que las propiedades de los copos de alúmina como tales y de los pigmentos de efecto con base en copos de alúmina se pueden aumentar usando copos de alúmina con dimensiones definidas con precisión y distribución de tamaño de partícula y espesor. Especialmente las propiedades ópticas de los copos de alúmina y los pigmentos de efecto con base en copos de alúmina pueden verse influidas por la alteración de la distribución del tamaño de partícula.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con copos de alúmina transparentes que se distinguen por el hecho de que tienen un espesor de 130-400 nm, un valor D_{90} de 30-45 μm y un valor D_{50} de 15-30 μm y un valor D_{10} de <9.5 μm .

En comparación con la técnica anterior, los copos Al_2O_3 de acuerdo con la presente invención muestran propiedades ópticas mejoradas, en particular croma aumentado, brillo superior, menor turbidez y excelente acabado y al mismo tiempo una alta estabilidad química.

Los copos de alúmina de acuerdo con la invención se usan, en particular, como sustrato para pigmentos de efecto, especialmente para el uso en aplicaciones industriales. Sin embargo, también se pueden emplear en todas las formulaciones donde habitualmente se emplean copos de alúmina, tales como, por ejemplo, en tintas, recubrimientos, preferiblemente recubrimientos para automóviles, plásticos, formulaciones cosméticas y como sustrato para pigmentos de efecto.

Los copos Al_2O_3 de esta invención tienen una distribución de tamaño de partícula caracterizada por una distribución gaussiana en la que las fracciones de tamaño de volumen se distribuyen como

- D_{10} es $<9.5 \mu\text{m}$

- D_{50} está en el intervalo de $15\text{-}30 \mu\text{m}$, preferiblemente $15\text{-}25 \mu\text{m}$

- D_{90} está en el intervalo de $30\text{-}45 \mu\text{m}$, preferiblemente $30\text{-}40 \mu\text{m}$.

En esta solicitud de patente D_{10} , D_{50} y D_{90} de los copos de alúmina se evalúan usando Malvern MS 2000.

La distribución de tamaño de partícula D_{50} también se conoce como el diámetro medio o el valor medio de la distribución del tamaño de partícula, es el valor del diámetro de partícula al 50% en la distribución acumulativa y es uno de los parámetros importantes que caracterizan el tamaño de partícula de pigmentos.

En consecuencia, el valor de D_{90} indica las dimensiones longitudinales máximas de los copos de Al_2O_3 , según se determina de nuevo por medio de granulometría láser en la forma de esferas equivalentes, que el 90% de las partículas alcanza al máximo, o caen por debajo, de la totalidad de las partículas de Al_2O_3 .

El valor D_{10} de los copos de alúmina de acuerdo con la presente invención es <9.5 , preferiblemente ≤ 9.0 .

El valor D_{10} indica el valor de la dimensión longitudinal de los copos de Al_2O_3 , según se determinó por medio de granulometría láser en la forma de esfera equivalente, que el 10% de los copos alcanza como máximo, o cae por debajo, de la totalidad de los copos de Al_2O_3 .

En una realización preferida, los copos de Al_2O_3 de acuerdo con la presente invención tienen una desviación estándar de la distribución de espesor de menos de 80, preferiblemente 5-60 y en particular 10-50.

En esta solicitud de patente, el espesor promedio se determina sobre la base de una película de pintura curada en la que los copos de Al_2O_3 están orientados sustancialmente en plano-paralelo al sustrato. En este sentido, se examina un corte transversal de la película de pintura curada bajo un microscopio electrónico de barrido (SEM), donde se determina el espesor de 100 copos de Al_2O_3 y se promedian estadísticamente.

La distribución deseada de tamaño y espesor puede obtenerse mediante una clasificación adecuada de los copos, por ejemplo clasificando a través de cribas seleccionadas y similares.

Los copos de Al_2O_3 de acuerdo con la invención tienen un espesor de $130\text{-}400 \text{ nm}$ y en particular de $150\text{-}350 \text{ nm}$.

Los copos de Al_2O_3 de acuerdo con la invención tienen preferiblemente una proporción de aspecto (proporción diámetro/espesor) de 30-200, en particular de 50-150.

En una realización preferida, los copos de Al_2O_3 de la presente invención son copos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los copos de Al_2O_3 se pueden preparar por métodos conocidos per se, como se describe en la literatura.

En una realización preferida, los copos de Al_2O_3 se preparan a partir de una solución acuosa de sal de aluminio por precipitación con una solución acuosa de carbonato alcalino. Se añaden a la solución de partida una sal de metal alcalino como sulfato de sodio o potasio y ácido fosfórico o fosfato como y opcionalmente al menos un dopante, por ejemplo un compuesto de titanio, circonio, sílice, indio, estaño, cinc o indio. El paso de precipitación es seguido por el secado (evaporación, deshidratación por calentamiento) y el tratamiento con sal fundida, que incluye los siguientes pasos:

(1) Preparación de una solución acuosa o una pasta de al menos una sal de aluminio soluble y/o insoluble en agua,

(2) Añadir una solución alcalina a la solución de sal de aluminio para precipitar partículas de hidróxido de aluminio, y agregar un compuesto de fósforo y opcionalmente al menos un dopante a la solución acuosa antes, durante o después de la precipitación,

(3) Evaporación del agua, seguido de secado del producto precipitado del paso (2) para formar la forma seca de alúmina que contiene partículas y sal alcalina,

(4) Calcinación, preferiblemente a temperaturas de $900\text{-}1400^\circ\text{C}$, durante 0.5-10 h, preferiblemente 1-6 h, de la forma seca obtenida en el paso (3) para obtener copos de Al_2O_3 en la sal fundida,

(5) Eliminar la parte soluble en agua del material calcinado obtenido en el paso (4),

(6) Ajustar el tamaño y el espesor de la partícula, por ejemplo, mediante tamizado, molienda y/o sedimentación.

Ejemplos de sales de aluminio adecuadas son sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de poli aluminio, hidróxido de aluminio, boehmita, sulfato de aluminio básico y combinaciones de los mismos.

- 5 Los ejemplos de sales de metales alcalinos adecuadas que actúan como mineralizadores incluyen sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de litio, sulfato de magnesio, cloruro de sodio y cloruro de potasio.

El compuesto fosfórico se selecciona preferiblemente de ácido fosfórico, fosfatos, ácido difosfórico, fosfato de sodio, fosfato de amonio dibásico y fosfato de potasio. La cantidad de uno o más compuestos de fósforo es preferiblemente 0.05 a 2% en peso con base en los copos de alumina.

- 10 El ejemplo preferido del agente de control de pH para la precipitación es amoníaco, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y combinaciones de los mismos.

Para controlar el tamaño de partícula, el espesor, las propiedades ópticas y/o la morfología de la superficie, podría ser útil agregar uno o más dopantes en cantidades de 0.01-5% en peso con base en el copo de Al_2O_3 .

- 15 El dopante se selecciona preferiblemente del siguiente grupo de compuestos: TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , In_2O_3 , SnO_2 , ZnO y combinaciones de los mismos.

En una realización preferida, el dopante es TiO_2 , preferiblemente usado en cantidades de 0.05-3% en peso con base en los copos de Al_2O_3 .

- 20 Los copos de Al_2O_3 de acuerdo con la presente invención son altamente adecuados como sustrato en la preparación de pigmentos de efecto. Para este fin, están preferiblemente recubiertos con al menos una capa de alto índice de refracción, como una capa de óxido metálico, tal como, por ejemplo, TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , Ce_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeTiO_5$, Cr_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , VO_2 , V_2O_3 , NiO , además de subóxidos de titanio (TiO_2 parcialmente reducido con estados de oxidación de <4 a 2, como los óxidos inferiores Ti_3O_5 , TbO_3 , TiO), oxinitruros de titanio, $FeO(OH)$, capas metálicas semitransparentes delgadas, por ejemplo, que comprende Al, Fe, Cr, Ag, Au, Pt o Pd, o combinaciones de los mismos.
- 25 La capa de TiO_2 puede estar en la modificación de rutilo o anatasa. En general, se obtienen los pigmentos de efecto más estables y de mayor calidad y brillo al mismo tiempo cuando el TiO_2 está en la modificación de rutilo. Con el fin de obtener la modificación de rutilo, se puede usar un aditivo que sea capaz de dirigir el TiO_2 en la modificación del rutilo. Los directores de rutilo útiles se divulgan en los documentos U.S. 4,038,099 y U.S. 5,433,779 y EP O 271 767. Un director de rutilo preferido es SnO_2 .

- 30 Los pigmentos de efecto preferidos con base en copos de Al_2O_3 están recubiertos con una o más capas de óxidos metálicos, preferiblemente con una sola capa de óxido metálico, en particular con TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , ZrO_2 o Cr_2O_3 . Especialmente preferidos son los copos de Al_2O_3 recubiertos con TiO_2 o Fe_2O_3 y mezclas de los mismos.

El espesor de cada capa de alto índice de refracción depende del color de interferencia deseado. El espesor de cada capa en la superficie de los copos de Al_2O_3 es preferiblemente 20-400 nm, preferiblemente 30-300 nm, en particular 30-200 nm

- 35 El número de capas en la superficie de los copos Al_2O_3 es preferiblemente una o dos, además tres, cuatro, cinco, seis o siete capas.

En particular, los paquetes de interferencia que consisten en capas de índice de refracción alto y bajo en la superficie de los copos de Al_2O_3 dan como resultado pigmentos de efecto que tienen un brillo aumentado y un color de interferencia o un viso de color aún mayor.

- 40 Los materiales adecuados incoloros de índice de refracción bajo para recubrimiento son preferiblemente óxidos metálicos o los correspondientes hidratos de óxido, tales como, por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , $AlO(OH)$, B_2O_3 , compuestos tales como MgF_2 o una mezcla de dichos óxidos metálicos.

En el caso de multicapas aplicadas en la superficie de los copos de Al_2O_3 , el sistema de interferencia es, en particular, una secuencia de capas de $TiO_2-SiO_2-TiO_2$.

- 45 Además, los pigmentos de efecto de acuerdo con la invención también pueden tener una capa de metal semitransparente como capa externa. Los recubrimientos de este tipo son conocidos, por ejemplo, del documento DE 38 25 702 A 1. Las capas metálicas son preferiblemente capas de cromo o aluminio que tienen espesores de capa de 5-25 nm.

- 50 Los copos de Al_2O_3 también se pueden recubrir con una o más capas de un metal o una aleación metálica seleccionada, por ejemplo de cromo, níquel, plata, bismuto, cobre, estaño o Hastelloy. Los copos de Al_2O_3 recubiertos con un sulfuro metálico están recubiertos con sulfuros, por ejemplo de tungsteno, molibdeno, cerio, lantano o elementos de tierras raras.

Además, los pigmentos de efecto con base en copos de Al_2O_3 pueden recubrirse finalmente con un colorante orgánico como una capa superior, preferiblemente con Azul de Prusia o Rojo Carmín.

Los pigmentos de efecto particularmente preferidos con base en los copos de Al_2O_3 de acuerdo con la invención tienen la siguiente secuencia (s) de capas:

- 5 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
- 10 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$
- 15 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- 20 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- 25 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 30 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Azul de Prusia}$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Rojo carmín}$
- 35 Las capas de TiO_2 en las realizaciones preferidas mencionadas anteriormente pueden estar en la modificación de rutilo o anatasa. Los copos de Al_2O_3 mencionados anteriormente en las realizaciones preferidas pueden doparse o no doparse.

En esta solicitud, se toma el término "recubrimiento" o "capa" para indicar la envoltura completa de los copos de Al_2O_3 de acuerdo con la invención.

Los pigmentos de efecto con base en copos de Al_2O_3 dopados o no dopados consisten preferiblemente en 40-90% en peso de copos de Al_2O_3 y 10-60% en peso del recubrimiento con base en el pigmento total.

Los copos de Al_2O_3 pueden recubrirse con un recubrimiento químico húmedo, mediante procesos de CVD o PVD.

El recubrimiento de las copos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una o más capas, preferiblemente una o más capas de óxido metálico, se lleva a cabo preferiblemente por métodos químicos húmedos, siendo posible usar los métodos de recubrimiento químico húmedo desarrollados para la preparación de pigmentos perlados. Los métodos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 15 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 o también en otros documentos de patente y otras publicaciones conocidas por la persona experta en la técnica.

En el caso del recubrimiento húmedo, los copos de Al_2O_3 se suspenden en agua, y se añaden una o más sales metálicas hidrolizables a un pH que es adecuado para hidrólisis, que se selecciona de tal manera que los óxidos metálicos o hidratos de óxido metálico se precipitan directamente sobre los copos sin que se produzcan precipitaciones secundarias. El pH generalmente se mantiene constante mediante la adición medida simultánea de una base y/o ácido. Los pigmentos se separan a continuación, se lavan y se secan a 50-150 °C durante 6-18 h y se calcinan durante 0.5-3 h, donde la temperatura de calcinación se puede optimizar con respecto al recubrimiento respectivo presente. En general, las temperaturas de calcinación son 500-1000°C, preferiblemente 600-900 °C. Si se desea, los pigmentos se pueden separar después de la aplicación de recubrimientos individuales, secar y opcionalmente calcinar y luego volver a suspender nuevamente para la aplicación de las capas adicionales.

La aplicación de una capa de SiO_2 al copo de Al_2O_3 y/o al copo de Al_2O_3 ya recubierto generalmente se lleva a cabo mediante la adición de una solución de vidrio soluble de potasio o sodio a un pH adecuado.

Además, el recubrimiento también se puede llevar a cabo en un reactor de lecho fluidizado mediante recubrimiento en fase gaseosa, pudiéndose usar, por ejemplo, los métodos propuestos en los documentos EP 0 045 851 y EP O 106 235 para la preparación de pigmentos perlados correspondientemente.

El matiz y el croma del pigmento de efecto con base en copos de Al_2O_3 de acuerdo con la invención se pueden variar en límites muy amplios a través de la diferente elección de las cantidades de recubrimientos o los espesores de capa resultantes de aquellas. Se puede lograr un ajuste fino para un cierto matiz y/o croma más allá de la elección pura de la cantidad acercándose al color deseado bajo control de tecnología visual o de medición.

Con el fin de aumentar la estabilidad de la luz, el agua y climática, con frecuencia es aconsejable, dependiendo del área de aplicación, someter el pigmento terminado a un recubrimiento posterior o tratamiento posterior. Los recubrimientos posteriores o tratamientos posteriores adecuados son, por ejemplo, los procesos descritos en los documentos 22 15 191 C2, DE A 31 51 354, DE-A 32 35 017 o DE-A 33 34 598. Este recubrimiento posterior aumenta aún más la estabilidad química y fotoquímica o simplifica la manipulación del pigmento, en particular la incorporación a diversos medios. Con el fin de mejorar la resistencia a la intemperie, la capacidad de dispersión y/o la compatibilidad con los medios del usuario, es posible, por ejemplo, aplicar recubrimientos funcionales de Al_2O_3 o ZrO_2 o mezclas de los mismos a la superficie del pigmento. Adicionalmente, son posibles los recubrimientos posteriores orgánicos, por ejemplo con silanos como se describió, por ejemplo en los documentos EP 0090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204, U.S. 5,759,255, U.S. 5,571,851, WO 01/92425 o en J.J. Ponjée, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 ff. y P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11No. 4 pp. 471-493.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que un pigmento de efecto con base en copos de Al_2O_3 que tienen la distribución de tamaño deseada es útil en todos los tipos de composiciones, incluidos plásticos, cosméticos y, en particular, en pinturas automotrices.

Los copos de Al_2O_3 y los pigmentos de efecto con base en copos de Al_2O_3 de acuerdo con la invención son compatibles con una multiplicidad de sistemas de color, preferiblemente del área de pinturas, recubrimientos de automóviles, recubrimientos industriales y tintas de impresión y formulaciones cosméticas. Para la preparación de tintas de impresión para, por ejemplo, impresión de huecograbado, impresión flexográfica, impresión en offset y sobrerrecubrimiento en offset, son adecuadas una multiplicidad de aglutinantes, en particular calidades solubles en agua, vendidas, por ejemplo, por BASF, Marabu, Proll, Sericol, Hartmann Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegborg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco o Coates Screen INKS GmbH. Las tintas de impresión pueden estar con base en agua o con base en solventes. Además, los pigmentos son adicionalmente también adecuados para el marcado láser de papel y plástico y para aplicaciones en el sector agrícola, por ejemplo, para revestimientos de invernaderos y, por ejemplo, para colorear toldos de carpa.

Es evidente que, para las diversas aplicaciones, los copos de Al_2O_3 recubiertos y no recubiertos de acuerdo con la presente invención también pueden usarse ventajosamente en mezclas con colorantes orgánicos, pigmentos orgánicos u otros pigmentos, tales como, por ejemplo, blanco transparente y opaco, pigmentos coloreados y negros, y con óxidos de hierro en forma de copo, pigmentos holográficos, LCP (polímeros de cristal líquido) y pigmentos de brillo transparentes, coloreados y negros convencionales con base en mica recubierta de óxido metálico y copos de

SiO₂, etc. Los copos de Al₂O₃ y el efecto los pigmentos con base en copos de Al₂O₃ de acuerdo con la invención se pueden mezclar en cualquier proporción con pigmentos y rellenos disponibles comercialmente.

Los rellenos que se pueden mencionar son, por ejemplo, mica natural y sintética, polvo de nylon, resinas de melamina pura o rellena, talco, SiO₂, vidrios, caolín, óxidos o hidróxidos de aluminio, magnesio, calcio o zinc, BiOCl, sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato de calcio, carbono y combinaciones físicas o químicas de estas sustancias. No hay restricciones con respecto a la forma a la partícula del relleno. Puede ser, por ejemplo, en forma de copos, esférico o en forma de aguja de acuerdo con los requisitos.

Los copos de Al₂O₃ y los pigmentos de efecto con base en copos de Al₂O₃ de acuerdo con la invención son simples y fáciles de manejar. Los copos de Al₂O₃ y los pigmentos de efecto con base en copos de Al₂O₃ se pueden incorporar en el sistema en el cual se usa con una simple agitación. No es necesario realizar trabajos de molienda y dispersión de los copos de Al₂O₃ y los pigmentos de efecto.

Los copos de Al₂O₃ y los pigmentos de efecto con base en copos de Al₂O₃ de acuerdo con la invención se pueden usar para pigmentar materiales de recubrimiento, tintas de impresión, plásticos, películas agrícolas, pastas de botón, para el recubrimiento de semillas, para la coloración de alimentos, recubrimientos de medicamentos o formulaciones cosméticas. La concentración de los copos de Al₂O₃ y los pigmentos de efecto en el sistema en el que se usará para la pigmentación está generalmente entre 0.01 y 50% en peso, preferiblemente entre 0.1 y 5% en peso, con base en el contenido total de sólidos del sistema. Esta concentración generalmente depende de la aplicación específica.

Los plásticos que contienen los copos de Al₂O₃ y los pigmentos de efecto con base en copos de Al₂O₃ de acuerdo con la invención en cantidades de 0.1 a 50% en peso, en particular de 0.5 a 7% en peso, son frecuentemente notables por un efecto de brillo particular.

En el sector del recubrimiento, especialmente en recubrimientos para automóviles y acabados para automóviles, se emplean los pigmentos de efecto con base en copos de Al₂O₃ de acuerdo con la invención en cantidades de 0.5-10% en peso.

En el material de recubrimiento, los copos de Al₂O₃ y los pigmentos de efecto con base en copos de Al₂O₃ de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que se obtienen el color y el brillo deseados mediante un recubrimiento de una sola capa (sistemas de una capa o como una capa base en un sistema de dos capas).

En la pigmentación de sistemas aglutinantes, por ejemplo para pinturas y tintas de impresión para impresión de calcografía, offset o serigrafía, los pigmentos de efecto con base en copos de Al₂O₃ con aluminio Stapa® y pastas de bronce dorado de Eckart GmbH han demostrado ser especialmente adecuados. El pigmento de efecto se incorpora a la tinta de impresión en cantidades de 2-50% en peso, preferiblemente 5-30% en peso y, en particular, 8-15% en peso. Las tintas de impresión que contienen el pigmento de efecto de acuerdo con la invención en combinación con un pigmento de efecto metálico exhiben tonalidades más puras y son de capacidad de impresión mejorada debido a los buenos valores de viscosidad.

La invención también proporciona preparaciones de pigmentos que contienen copos de Al₂O₃ recubiertos o no recubiertos de acuerdo con la presente invención y pigmentos de efecto adicionales, aglutinantes y, si se desea, aditivos, estando dichas preparaciones en la forma de gránulos que fluyen libremente, sustancialmente exentos de solvente. Tales gránulos contienen hasta 95% en peso del pigmento de efecto de acuerdo con la invención. Una preparación de pigmento en la que los copos de Al₂O₃ y los pigmentos de efecto con base en copos de Al₂O₃ de acuerdo con la invención se pegan con un aglutinante y con agua y/o un solvente orgánico, con o sin aditivos, y la pasta se seca posteriormente y se introduce en una forma compacta de partículas, por ejemplo gránulos, pellas, briquetas, un concentrado de color o tabletas, es particularmente adecuado como un precursor para tintas de impresión.

La invención también se relaciona con el uso de los copos de Al₂O₃ recubiertos (= pigmentos de efecto) o no recubiertos en formulaciones de las áreas de pinturas, recubrimientos, recubrimientos de automóviles, acabados para automóviles, recubrimientos industriales, pinturas, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, tintas de impresión de seguridad, plásticos, materiales cerámicos, cosméticos. Los copos de Al₂O₃ recubiertos y no recubiertos se pueden emplear además en vidrios, en papel, en recubrimiento de papel, en tóner para procesos de impresión electrofotográfico, en semillas, en revestimientos de invernaderos y lonas, en láminas térmicamente conductoras, autoportantes, eléctricamente aislantes, flexibles para el aislamiento de máquinas o dispositivos, como absorbentes en el marcado con láser de papel y plástico, como absorbentes en la soldadura láser de plásticos, en pastas de pigmentos con agua, solventes orgánicos y/o acuosos, en preparaciones de pigmentos y preparaciones secas, tales como, por ejemplo, gránulos, por ejemplo en capas transparentes en los sectores industrial y automovilístico, en filtros solares, como relleno, en particular en recubrimientos de automóviles y acabados para automóviles.

Todos los datos de porcentaje en esta aplicación son en porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario.

Los siguientes ejemplos pretenden explicar la invención en mayor detalle, pero sin restringirla. Arriba y abajo, todos los porcentajes son porcentajes en peso.

Ejemplos**Ejemplo comparativo 1** (Ejemplo 2 del documento U.S. 5,702,519)

Se disuelven 111.9 g de octadecahidrato de sulfato de aluminio, 57.3 g de sulfato de sodio anhidro y 46.9 g de sulfato de potasio en 300 ml de agua desionizada calentada arriba de 60 °C. Se añaden 3.0 g de solución al 34.4% de solución de sulfato de titanilo a esta solución. La solución resultante se designa como la solución acuosa (a).

Se agrega 0.45 g de dodecahidrato de fosfato terciario de sodio y 55.0 g de carbonato de sodio a 150 l de agua desionizada. La solución resultante se designa como la solución acuosa (b).

Se añade la solución acuosa (b) con agitación a la solución acuosa (a) mantenida a aproximadamente 60 °C. La agitación continúa durante adicionalmente 15 minutos.

La mezcla resultante de las dos soluciones (a) y (b) es un gel. Este gel se evapora hasta que esté seco, y el producto seco se calienta a 1200 °C durante 5 hora. Se agrega agua al producto calentado para disolver el sulfato libre. Los sólidos insolubles se filtran, se lavan con agua y finalmente se secan. Se examina el copo de alúmina obtenido mediante difracción de rayos X. El patrón de difracción solo tiene picos atribuidos a la estructura del corindón (estructura de α -alúmina). D_{50} es 13.0 μm y D_{90} es 22.0 μm y el espesor es 200 nm. La distribución del espesor del copo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es 83.

Ejemplo 1: Producción de copos de Al_2O_3

Se disuelven 74.6 g de octadecahidrato de sulfato de aluminio, 57.1 g de poli cloruro de aluminio (PAC: Central Glass Co., LTD, solución al 10% como Al_2O_3), 57.3 g de sulfato de sodio anhidro, y 46.9 g de sulfato de potasio en 300 ml de agua desionizada calentada arriba de 60 °C. Se añaden 3.0 g de 34.4 % de una solución de sulfato de titanilo a la solución. La solución resultante se designa como la solución acuosa (a).

Se añaden 0.45 g de dodecahidrato de fosfato terciario de sodio y 55.0 g de carbonato de sodio a 300 ml de agua desionizada. La solución resultante se designa como la solución acuosa (b).

Se añade la solución acuosa (b) con agitación a la solución acuosa (a) y mantenida a aproximadamente 60 °C. La agitación continúa durante 1 h. La mezcla obtenida de solución (a) y solución (b) es una pasta. Esta pasta se evapora hasta que se seca y el producto seco se calienta a 1150 °C durante 6 h. Se añade agua al producto calentado para disolver el sulfato libre. Los sólidos insolubles se filtran y se lavan con agua. Finalmente, el producto se seca.

Se examina el copo de alúmina obtenido mediante difracción de rayos X.

El patrón de difracción tiene solo picos atribuidos a la estructura de corindón (una estructura de α -alúmina).

Los copos de Al_2O_3 obtenidos tienen un valor D_{50} de 16.0 μm y un valor D_{90} de 30.8 μm y un espesor de 200 nm.

La distribución del espesor del copo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es 28.

Ejemplo 2: Producción de copos de Al_2O_3

Se disuelven 74.6 g de octadecahidrato de sulfato de aluminio, 57.1 g de poli cloruro de aluminio (PAC: Central Glass Co., LTD, solución al 10% como Al_2O_3), 57.3 g de sulfato de sodio anhidro, y 46.9 g de sulfato de potasio en 300 ml de agua desionizada calentada arriba de 60 °C. Se agregan 3.0 g de 34.4 % de una solución de sulfato de titanilo y 5.5 g de solución de cloruro de indio (III) al 5% a la solución. La solución resultante se designa como la solución acuosa (a).

Se agregan 0.45 g de dodecahidrato de fosfato terciario de sodio y 55.0 g de carbonato de sodio a 300 ml de agua desionizada. La solución resultante se designa como la solución acuosa (b).

Se añade la solución acuosa (b) con agitación a la solución acuosa (a) y mantenida a aproximadamente 60 °C. La agitación continúa durante 1 h. La mezcla obtenida de solución (a) y solución (b) es una pasta. Esta pasta se evapora hasta que se seca y el producto seco se calienta a 1200 °C durante 4 h. Se agrega agua al producto calentado para disolver el sulfato libre. Los sólidos insolubles se filtran y se lavan con agua. Finalmente, el producto se seca.

Se examina el copo de alúmina obtenido mediante difracción de rayos X.

El patrón de difracción tiene solo picos atribuidos a la estructura de corindón (estructura de α -alúmina).

Los copos de Al_2O_3 obtenidos tienen un valor D_{50} de 19.0 μm y un valor D_{90} de 35.6 μm y un espesor de 250 nm.

La distribución del espesor del copo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es 32.

Ejemplo Comparativo 1.1: Recubrimiento de copos de Al_2O_3

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo Comparativo 1 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 65 °C) una solución que contiene 125 g de TiCl_4 por litro. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color plateado. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 850 °C durante 30 minutos para dar un pigmento perlado blanquecino y un poco brillante.

Ejemplo 1.1: Recubrimiento de copos de Al_2O_3

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo 1 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 65 °C) una solución que contiene 125 g de TiCl_4 por litro. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color plateado. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 850 °C durante 30 minutos para dar un pigmento perlado muy blanquecino y brillante. En el ángulo de brillo, se puede ver la apariencia brillante en un ángulo más amplio en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.1.

Ejemplo 2. 1: Recubrimiento de copos de Al_2O_3

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo 2 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 65 °C) una solución que contiene 125 g de TiCl_4 por litro. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color plateado. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 850 °C durante 30 minutos para dar un pigmento perlado muy blanquecino y brillante. En el ángulo de brillo, se puede ver la apariencia brillante en un ángulo más amplio en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.1.

Ejemplo Comparativo 1.2: Recubrimiento de copos de Al_2O_3

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo Comparativo 1 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 75 °C) una solución que contiene 300 g de FeCl_3 por litro. Simultáneamente, se añadió una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 3.0. La adición de la solución de FeCl_3 se detiene cuando el producto resultante adquiere el color más rojizo. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 800 °C durante 30 minutos para dar un brillo moderado y un pigmento perlado de color rojo marrón.

Ejemplo 1.2

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo 1 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 75 °C) una solución que contiene 300 g de FeCl_3 por litro. Simultáneamente, se añadió una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 3.0. La adición de la solución de FeCl_3 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color más rojizo. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 800 °C durante 30 minutos para dar un alto brillo y un pigmento perlado de color rojo puro. El pigmento muestra un brillo superior y un color rojo más limpio en comparación con la apariencia del pigmento del ejemplo comparativo 1.2.

Ejemplo Comparativo 1.3: Recubrimiento de copos de Al_2O_3

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo Comparativo 1 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 65 °C) una solución que contiene 50 g de SnCl_4 por litro. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1 hasta que el volumen total de adición de la solución de SnCl_4 se convierta en 17 ml. A continuación, se añadió la solución que contenía 125 g de TiCl_4 por litro a la suspensión resultante. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color plateado. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 850 °C durante 30 minutos para dar un pigmento perlado blanquecino y un poco brillante.

Ejemplo 1.3: Recubrimiento de copos de Al_2O_3

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo 1 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 65 °C) una solución que contiene 50 g de SnCl_4 por litro. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1 hasta que el volumen total de adición de la solución de SnCl_4 se convierta en 17 ml. A continuación, se añade la solución que contenía 125 g de TiCl_4 por litro a la suspensión resultante. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color plateado. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 850 °C durante 30 minutos para dar un pigmento perlado altamente blanquecino y altamente brillante. En el ángulo de brillo, se puede ver la apariencia brillante en un ángulo más amplio en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.3

Ejemplo Comparativo 1.4: Recubrimiento de copos de Al_2O_3

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo Comparativo 1 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 65 °C) una solución que contiene 125 g de TiCl_4 por litro. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color amarillento. Luego se agrega una solución que contiene 50 g de Na_2SiO_3 por litro a la suspensión resultante. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de HCl para mantener el pH en 7. A continuación se agrega una solución que contiene 125 g de TiCl_4 por litro a la suspensión resultante. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color azulado. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 850 °C durante 30 minutos para dar un pigmento perlado azul blanquecino y un poco brillante

Ejemplo 1.4: Recubrimiento de copos de Al_2O_3

Se suspenden 20 g de copos de alúmina del Ejemplo 1 en 400 ml de agua desionizada. Se añade a la suspensión resultante (mantenida a aproximadamente 65 °C) una solución que contiene 125 g de TiCl_4 por litro. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color amarillento. Luego se agrega una solución que contiene 50 g de Na_2SiO_3 por litro a la suspensión resultante. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de HCl para mantener el pH en 7. A continuación, se agrega una solución que contiene 125 g de TiCl_4 por litro a la suspensión resultante. Simultáneamente, se agrega una solución al 10% de NaOH para mantener el pH en 2.1. La adición de la solución de TiCl_4 se detiene cuando el producto resultante adquiere un color azulado. Los sólidos de suspensión se filtran, se lavan con agua y se secan. Finalmente, los sólidos secos se calcinan a 850 °C durante 30 minutos para dar un pigmento perlado muy azulado y brillante. En el ángulo de brillo, se puede ver el color azulado más fuerte y una apariencia más brillante en un ángulo más amplio en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.4.

Mediciones

25 Evaluación para el tamaño de partícula D_{10} , D_{50} y D_{90}

Se evalúan D_{10} , D_{50} y D_{90} de los copos de alúmina usando Malvern MS2000.

Determinación del espesor y tamaño de partícula y distribución del espesor

30 Se preparan 0.01 g/l de la pasta de copo de alúmina y se dejan caer 0.1 ml de esta pasta sobre un sustrato plano como una oblea de silicio. El sustrato se seca y se corta a un tamaño adecuado. El sustrato se ajusta con un ángulo inclinado casi verticalmente en la base de SEM (Microscopio electrónico de barrido) y se determina el espesor del copo de alúmina.

El espesor de más de 100 copos de alúmina se mide para el cálculo de la distribución del espesor. La desviación estándar del espesor se calcula con la ecuación de distribución gaussiana.

Preparación para un panel atomizado

35 Se prepara una pintura de recubrimiento base para automóviles de acuerdo con la siguiente formulación.

<Sistema de recubrimiento base> Sistema de resina acrílica-melamina	
"Acrylic® 47-712"	70 pep
"Superbakkamina® G821-60"	30 pep
Tolueno	30 pep
Acetato de etilo	50 pep
* Resina acrílica de Oainippon Ink & Chemicals, Inc.	
** Resina de melamina de Oainippon Ink & Chemicals, Inc.	

<Sistema de recubrimiento base> Sistema de resina acrílica-melamina	
n-Butanol	110 pep
Solvesso® #150	40 pep

El sistema de resina de melamina acrílica anterior (100 pep) se incorpora con 20 pep del pigmento perlado de acuerdo con el Ejemplo 1 o 2. El compuesto resultante se diluye con un diluyente para que la pintura resultante tenga una consistencia adecuada para la atomización (12-15 segundos, para la taza # 4). Esta pintura se aplica a un sustrato mediante atomización para formar una capa de recubrimiento base.

- 5 La capa recubierta base se recubre adicionalmente con una pintura de recubrimiento transparente superior incolora, que se prepara de acuerdo con la siguiente formulación.

< Sistema de recubrimiento transparente superior>	
"Acrylic® 47-712"	14 pep
"Superbakkamina® L117-60"	6 pep
Tolueno	4 pep
MIBK	4 pep
Butilo cellosolve	3 pep

El recubrimiento superior transparente se expone al aire a 40 °C durante 30 minutos y luego se cura a 135 °C durante 30 minutos.

- 10 Haze-gloss (BYK) es el equipo de análisis para evaluar el brillo y la bruma. En esta solicitud de patente, el valor del brillo del espejo en 60° se mide con Haze-gloss y representa el valor del brillo. Comparado con la técnica anterior, los copos de Al_2O_3 recubiertos muestran valores muy altos para el brillo. Los altos valores de brillo son necesarios para lograr una buena apariencia en las aplicaciones. Los valores de bruma medidos por este equipo se ven afectados por la extensión del ángulo de reflexión. En esta solicitud de patente, el ángulo de extensión más ancho es importante para la apariencia perlada. Los copos de Al_2O_3 recubiertos de acuerdo con la presente invención muestran valores muy altos de brillo de bruma.

Para diferenciar el resultado de la evaluación, se usan paneles que se atomizan con una capa base antes de ser recubiertos con una capa transparente superior para la medición del brillo de bruma.

- 20 Se usa wave-scan dual (BYK) como el equipo de análisis para medir la horizontalidad de la superficie de las muestras. El valor de Wa representa la horizontalidad cíclica en el intervalo de 0.1-0.3 mm. Un valor más pequeño en esta solicitud de patente representa una superficie más plana que muestra las ventajas de los pigmentos de acuerdo con la presente invención.

Los paneles atomizados con una capa transparente superior se miden para Wa. Las superficies más planas tienen una mejor apariencia de acabado.

- 25 Las propiedades ópticas de los pigmentos perlados de acuerdo con los ejemplos dados anteriormente se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1:

Copos de Al_2O_3	Copos de Al_2O_3 recubiertos con TiO_2	Distribución del tamaño de partícula de los copos de Al_2O_3 (um)			Distribución de espesor	Propiedades ópticas de copos de Al_2O_3 recubiertos con TiO_2		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀		Brillo	Haze-Gloss	Wa
E1	E1.1	9.0	16.0	30.8	28	40	21	9
E2	E2.1	9.1	19.0	35.6	32	46	25	12
CE1	CE1.1	4.8	13.0	22.0	83	11	4	21

REIVINDICACIONES

1. Copos de Al_2O_3 que tienen un espesor de partícula de 130-400 nm y un valor de D_{50} de 15-30 μm y un valor de D_{90} de 30-45 μm y un valor de D_{10} de $<9.5 \mu\text{m}$.
- 5 2. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los copos de Al_2O_3 son copos de α -alúmina.
3. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque los copos de Al_2O_3 tienen una desviación estándar de la distribución del espesor de menos de 80.
4. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque están dopados con TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , ZnO y combinaciones de los mismos.
- 10 5. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizados porque la cantidad de dopado es del 0.01- 5% en peso con base en el copo de Al_2O_3 .
6. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 4 a 5, caracterizados porque están dopados con TiO_2 .
- 15 7. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque los copos de Al_2O_3 están recubiertos con al menos una capa de óxido metálico, mezclas de al menos dos óxidos metálicos, un metal, un sulfuro de metal, un subóxido de titanio, oxinitruro de titanio, $\text{FeO}(\text{OH})$, SiO_2 , aleaciones de metales o compuestos de tierras raras.
8. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizados porque los copos de Al_2O_3 están recubiertos con al menos una capa de un óxido metálico o una mezcla de al menos dos óxidos metálicos.
- 20 9. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 7 a 8, caracterizados porque los copos de Al_2O_3 están recubiertos con la siguiente secuencia de capas:
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- 25 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- 30 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$
- 35 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 40 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

- Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
- Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- 5 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$
- Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$
- Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$
- Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
- Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Azul de Prusia}$
- 10 Copo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Rojo carmín}$
10. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizados porque los copos de Al_2O_3 están recubiertos con TiO_2 en la modificación de rutilo o anatasa.
11. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizados porque los copos de Al_2O_3 están recubiertos con TiO_2 en la modificación de rutilo.
- 15 12. Copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizados porque consisten en 40-90% en peso de copos de Al_2O_3 y 10-60% en peso del recubrimiento con base en el pigmento total.
13. Proceso para la preparación de copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizados por los siguientes pasos:
- (1) Preparación de una solución acuosa o una pasta de al menos una sal de aluminio soluble y/o insoluble en agua,
- 20 (2) Agregar una solución alcalina a la solución de sal de aluminio para precipitar partículas de hidróxido de aluminio, y agregar un compuesto de fósforo y opcionalmente al menos un dopante a la solución acuosa antes, durante o después de la precipitación,
- (3) Evaporación del agua, seguido del secado del producto precipitado del paso (2) para formar la forma seca de alúmina que contiene partículas y sal alcalina,
- 25 (4) Calcinación de la forma seca obtenida en el paso (3) para obtener copos de Al_2O_3 en la sal fundida,
- (5) Eliminar la parte soluble en agua del material calcinado obtenido en el paso (4),
- (6) Ajustar el tamaño y el espesor de la partícula y los copos de Al_2O_3 pueden recubrirse con un recubrimiento químico húmedo, mediante procesos CVD o PVD.
14. Uso de los copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 12 como material base para pigmentos de efecto, en formulaciones de las áreas de pinturas, recubrimientos, recubrimientos de automóviles, acabados para automóviles, recubrimientos industriales, pinturas, recubrimientos en polvo, tintas de impresión, tintas de impresión de seguridad, plásticos, materiales cerámicos, cosméticos, vidrios, papel, recubrimiento de papel, tóneres para procesos de impresión electrofotográfica, semillas, láminas de invernaderos y lonas, láminas térmicamente conductoras, autoportantes, eléctricamente aislantes, flexibles para el aislamiento de máquinas o dispositivos, como absorbentes en el marcado con láser de papel y plástico, absorbentes en la soldadura láser de plásticos, pastas de pigmentos con agua, solventes orgánicos y/o acuosos, en preparaciones de pigmentos y preparaciones secas.
- 30 15. Formulaciones que contienen copos de Al_2O_3 recubiertos o no recubiertos de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 12 en cantidades de 0.01-95% en peso, con base en la formulación como un todo.
- 35 16. Formulación que contiene copos de Al_2O_3 de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque contiene al menos un componente seleccionado del grupo de agua, polioles, aceites polares y no polares, grasas, ceras, formadores de película, polímeros, copolímeros, tensioactivos, eliminadores de radicales libres, antioxidantes, estabilizantes, potenciadores de olores, aceites de silicona, emulsificantes, solventes, conservantes, espesantes, aditivos reológicos, fragancias, colorantes, pigmentos de efecto, absorbentes de UV, auxiliares tensioactivos y/o compuestos activos cosméticos, rellenos, aglutinantes, pigmentos perlados, pigmentos de color y colorantes orgánicos.
- 40
- 45