(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 693 777**

(51) Int. CI.:

C09C 1/00 (2006.01)
C09D 11/037 (2014.01)
C09D 17/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2013 PCT/EP2013/003702**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14094993**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2013 E 13805778 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2935465**

(54) Título: **Pigmentos**

(30) Prioridad:

20.12.2012 DE 102012024901

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SCHMIDT, CHRISTOPH

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

La presente invención se refiere a pigmentos de interferencia a base de sustratos con forma de laminillas, recubiertos de modo multiple.

En muchos campos de la industria se emplean pigmentos de brillo o de efecto, principalmente en el campo de las pinturas para automóviles, recubrimiento decorativo, en plásticos, en colorantes, en tintes de impresión, así como en formulaciones cosméticas.

Los pigmentos de interferencia se basan en partículas con forma de laminillas que tienen una estructura interna de capas. Los espesores de las capas se encuentran en la magnitud de la luz visible, de modo que en las capas aparecen interferencias que provocan el brillo intenso y los colores. Las partículas de pigmentos se componen por lo regular de un portador central con forma de laminillas, el cual está cubierto con una o varias capas de óxido. Esta cobertura con varias capas de óxido conduce a los llamados pigmentos de varias capas que se caracterizan por efectos particulares como, por ejemplo, particularmente alta dependencia de ángulo de la tonalidad del color y/o colores intensos.

Pigmentos típicos de varias capas de este tipo se componen de una secuencia alternante de óxidos con diferentes índices de refracción, los cuales se aplican sobre el sustrato.

Como ejemplos pueden mencionarse aquí los productos descritos en las publicaciones US 2011/0269845 A1, WO 2009/062886 A1, EP 2 607 432 A1, WO 98/53011 y WO 99/20695. Una forma especial de realización con una capa intermedia de SnO_2 se describe en la publicación CN101289580 A. allí se describe la preparación de un pigmento de interferencia de color dorado mediante una cubierta de mica con cuatro capas sucesivas de TiO_2, TiO_2/Fe_2O_3, SnO_2 y TiO_2.

Sin embargo, los pigmentos dorados, conocidos por la publicación CN101289580 A, a base de laminillas de mica tienen la desventaja de que presentan una intensidad relativamente baja de color para un pigmento de varias capas.

Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar pigmentos de interferencia intensamente coloreados, con una alta intensidad de color y un alto brillo, los cuales se caractericen por sus propiedades ventajosas de aplicación y, simultáneamente, puedan prepararse de una manera simple.

Ahora se han encontrado de manera sorprendente pigmentos de transferencia a base de sustratos con forma de laminillas, con al menos dos capas que absorben en la región visible de longitud de onda, cuya intensidad de color (policromía) sobresalga ostensiblemente por encima de los pigmentos conocidos del estado de la técnica que son de tipo interferencia.

Son objeto de la presente invención los pigmentos de interferencia según la reivindicación 1 a base de sustratos que tienen forma de laminillas, recubiertos múltiples veces, los cuales tienen sobre la superficie del sustrato una secuencia de capas que comprende

(A0) opcionalmente un recubrimiento con alto índice de refracción que se compone de una capa de TiO_2,

(A) un recubrimiento con alto índice de refracción el cual se compone de una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3, que puede estar reforzado opcionalmente con uno o varios otros óxidos,

(B) una capa con alto índice de refracción que se compone de SnO_2,

(C) un recubrimiento con alto índice de refracción que absorbe en la región visible de longitudes ondas,

y opcionalmente

(D) una capa externa de protección.

Los pigmentos de varias capas según la invención se caracterizan, en comparación con los pigmentos de interferencia del estado de la técnica, por una intensidad más alta de color y muestran colores intensos y brillantes, principalmente en la región de color dorado y rojo.

La intensidad de color de los pigmentos según la invención en este caso es dependiente, entre otras cosas, de la distribución de tamaño de partícula. Cuanto más pequeño es el tamaño de partícula, tanto más opaco es el pigmento según la invención en la aplicación respectiva tal como, por ejemplo, en una pintura para automóviles, y tanto más alta es la intensidad de color.

Los pigmentos según la invención son ostensiblemente superiores a los pigmentos de varias capas del estado de la técnica, no solamente con respecto a sus propiedades ópticas, como el brillo y la intensidad de color, sino también en sus propiedades de aplicación industrial tales como, por ejemplo, la estabilidad mecánica y la fotoestabilidad.

Es objeto de la invención, además, el uso de los pigmentos de acuerdo con la invención en pinturas, barnices, principalmente pinturas para automóviles, pinturas para reparación de automóviles, barnices en polvo, tintes de impresión, tintes de impresión de seguridad, plásticos, materiales cerámicos, vidrios, papel, en tóneres para procedimientos electrofotográficos de impresión, en semillas, en películas para invernaderos y en lonas impermeables, en calidad de absorbentes en marcado con láser de papel y plásticos, en formulaciones cosméticas. Además, los pigmentos según la invención también son adecuados para la preparación de pastas de pigmentos con agua, disolventes orgánicos y/o acuosos, preparaciones de pigmentos, así como para la preparación de preparados secos tales como, por ejemplo, granulados, trocitos, pellas, briquetas, etc. Los preparados secos son adecuados principalmente para tintes de impresión y en cosméticos.

Sustratos de base adecuados para los pigmentos según la invención son sustratos con forma de laminillas, incoloros o de absorción selectiva o no selectiva. Sustratos adecuados son filosilicatos como la mica natural o sintética, laminillas de óxido de aluminio, de vidrio, SiO_2 o TiO_2.

Sustratos particularmente preferidos son laminillas de vidrio, laminillas de mica natural o sintética y laminillas de Al_2O_3.

El tamaño de los sustratos de base no es crítico per se y puede ajustarse al propósito respectivo de aplicación. Por lo regular, los sustratos con forma de laminillas tienen un grosor entre 0,005 y 10 µm, principalmente entre 0,05 y 1 µm. El intervalo en las otras dos regiones habitualmente es de 1-500 µm, de preferencia 2-300 µm y principalmente 20-200 µm. Tamaños de partícula más pequeños preferidos son, además, aquellos en el intervalo de 1-100 µm, principalmente 5-60 µm, 5-40 µm y 1-15 µm.

Debido a sus superficies lisas, sustratos de base adecuados son principalmente sustratos preparados de manera sintética. Sustratos sintéticos principalmente preferidos son laminillas de vidrio, laminillas de mica, laminillas de SiO_2 y laminillas de Al_2O_3. Principalmente se prefieren laminillas de Al_2O_3.

Vidrios adecuados para las laminillas de vidrio preparadas de modo sintético son todos los videos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, vidrios de silicato tales como vidrio de silicate sodocálcico, vidrio de borosilicato, vidrio de aluminosilicato, vidrio de cristal de plomo, vidrio E, A, C, ECR, vidrio Duran, vidrio de ventana, vidrio de laboratorio, etc. Vidrios de este tipo se fabrican fundiendo arena, cal, arcilla, compuestos de boro, potasa, sosa, etc. y se dejan solidificar en un estado moldeado. Las laminillas de video adecuadas se componen preferentemente de vidrio C, E, ECR o borosilicato. Obviamente también pueden emplearse mezclas de diferentes laminillas de vidrio que se diferencian solamente en la composición del vidrio. Principalmente se prefieren laminillas de sustrato hechas de calcio-aluminio-borosilicato o de vidrio ECR.

Adicionando colorantes inorgánicos durante la fabricación pueden colorearse las laminillas de vidrio de manera dirigida. Los colorantes adecuados son aquellos que no se descomponen a la temperatura de fusión del vidrio. El colorante se agrega a la masa fundida de vidrio por lo regular en cantidades de 0,1 - 50 % en peso, principalmente de 0,2 - 25 % en peso y de modo muy particularmente preferido de 0,5 - 10 % en peso.

Colorantes adecuados son principalmente los cationes o aniones complejos de los elementos Cu, Cr, Mn, Fe y Co y/o sus combinaciones. Agregando los iones pueden obtenerse colores intensos tales como el azul, verde, amarillo, naranja o rojo. Colorantes adecuados son, además, TiO_2 o elementos nobles elementales.

El índice de refracción de las laminillas de video adecuadas se encuentra preferentemente en 1,45-1,80, principalmente en 1,50-1,70.

Frecuentemente, antes de cubrirlas con las capas (A0)-(C) o (A)-(C), se recomienda proveer la superficie de las laminillas de vidrio de una capa de SiO_2. Sin embargo, la composición química de las laminillas de vidrio es de importancia secundaria para los otros recubrimientos y para las propiedades resultantes de aplicación industrial de los pigmentos a causa del cubrimiento con la capa de SiO_2 (capa (S)). Gracias al cubrimiento con SiO_2 la superficie del vidrio es protegida frente a una modificación química tal como un hinchamiento, lixiviación de los componentes del vidrio o disolución en las soluciones ácidas agresivas de cubrimiento.

Particularmente se prefieren laminillas de vidrio con un grosor promedio de < 2 µm. Por lo regular no pueden emplearse laminillas más gruesas en los procedimientos de impresión habituales y en operaciones de pintura exigentes. Las laminillas de vidrio poseen preferentemente grosores medios de < 1 µm, principalmente de $< 0,9$ µm. Principalmente se prefieren laminillas de vidrio con grosores de 200-1000 nm. El diámetro de las laminillas de vidrio se encuentra preferentemente en 5-300 µm, de modo principalmente preferido en 20 - 200 µm, 10 - 150 µm y 10 - 100 µm. Comercialmente se encuentran disponibles laminillas de vidrio con estas dimensiones.

Particularmente se prefieren pigmentos de interferencia a base de laminillas de Al_2O_3. Las laminillas de Al_2O_3 poseen preferentemente las siguientes distribuciones de tamaños de partícula:

D_{10}: 6-12

D_{50}: 15-23

D_{90}: 28-45.

El grosor de las laminillas de Al_2O_3 es preferentemente de 50-500 nm. El factor de forma (relación de diámetro/grosor) de las laminillas de Al_2O_3 es preferentemente de 50-300.

La caracterización de la distribución de tamaño de partícula tiene lugar en esta solicitud de patente por medio de difracción de láser. En la presente solicitud se determina la distribución de tamaño de partícula con el instrumento Malvern Mastersizer 2000.

El grosor de las capas individuales con un índice alto de refracción, por ejemplo, de TiO_2, SnO_2, Fe_2O_3, pseudobrookita, TiO_2/Fe_2O_3 sobre el sustrato de base es esencial para las propiedades ópticas del pigmento. Para un pigmento con colores de interferencia intensos, el grosor de las capas individuales tiene que ajustarse exactamente entre sí. Se ha mostrado que la suma de todas las capas sobre el sustrato no debe exceder un grosor de ≤ 300 nm, preferentemente ≤ 250 nm.

Los pigmentos de interferencia según la invención contienen al menos tres capas (A)-(C) con alto índice de refracción. Si los sustratos mencionados se cubren con la capa (A0), los pigmentos de interferencia según la invención poseen cuatro capas con alto índice de refracción. Por lo tanto, sobre la superficie del sustrato se encuentra la capa (A0) o la capa (A) como primera capa.

La capa (A0) con alto índice de refracción tiene un índice de refracción n ≥ 2,0, preferentemente n ≥ 2,1 y es una capa de TiO_2. El grosor del recubrimiento (A0) es preferentemente de 1 - 100 nm, principalmente de 1 - 50 nm y de modo muy particularmente preferido de 1 - 30 nm.

La capa (A) se compone de una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3. La relación de mezcla de TiO_2 a Fe_2O_3 es de 10:1 a 1:3, principalmente de 3:1 a 1:3. El grosor del recubrimiento (A) es preferentemente de 10 - 200 nm, principalmente de 15 - 180 nm y de modo muy particularmente preferido de 20 - 150 nm.

Con frecuencia se recomienda para incrementar la intensidad de color de la capa (A) y/o de la capa (C) agregar a la mezcla de TiO_2/Fe_2O_3 además uno o varios óxidos tales como, por ejemplo, Al_2O_3, Ce_2O_3, B_2O_3, ZrO_2, SnO_2. La fracción en % en peso de los otros óxidos, además de la mezcla de Fe_2O_3/TiO_2 en la capa (A) o en la capa (C) no es de más de 20 % en peso, preferentemente no más de 10 % en peso. De preferencia se agrega a la mezcla un óxido de metal tal como, por ejemplo, Al_2O_3, ZrO_2 o SnO_2.

La capa (B) se compone de SnO_2 y posee preferentemente espesores de capa de 0,5-50 nm, principalmente 1-30 nm y de modo muy particularmente preferido de 5-25 nm.

El recubrimiento (C) con alto índice de refracción tiene un índice de refracción n ≥ 2,0, de preferencia n ≥ 2,1 y puede componerse de una o varias capas. El recubrimiento (C) es

- una capa de TiO_2, seguida por una capa de Fe_2O_3, o

- una capa de Fe_2O_3, o

- una capa que se compone de una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3 o

- una capa de TiO_2, seguida de una capa de rojo carmín o

- una capa de TiO_2, seguida de una capa de azul de Prusia.

Si se trata de una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3, la proporción en mezcla de TiO_2 a Fe_2O_3 es preferentemente de 10:1 a 1:3, principalmente de 3:1 a 1:3. El grosor del recubrimiento (C) es preferentemente de 10 - 200 nm, principalmente de 15 - 180 nm y de manera muy particularmente preferida de 20 - 150 nm.

El dióxido de titanio puede estar presente en la capa (A0) de alto índice de refracción o, si está presente en el recubrimiento (C), en la modificación de rutilo o en la modificación de anatasa. Los procedimientos para la fabricación de rutilo se describen en el estado de la técnica, por ejemplo, en las publicaciones U.S. 5,433,779, U.S. 4,038,099, U.S. 6,626,989, DE 25 22 572 C2, EP 0 271 767 B1. Antes de la precipitación de TiO_2, sobre las

laminillas de sustrato recubiertas o no recubiertas se aplica una capa delgada de dióxido de estaño (< 10 nm), la cual sirve como aditivo para obtener el TiO_2 como fase de rutilo.

El grosor de las capas (A0) a (C) o (A) a (C) depende del color de interferencia deseado.

Pigmentos de interferencia particularmente preferidos poseen las siguientes secuencias de capas sobre el sustrato con forma de laminillas:

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2 + TiO2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_3O_4

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + rojo carmín

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + azul de Prusia

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_3O_4

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + rojo carmín

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + azul de Prusia.

Los pigmentos de interferencia antes mencionados pueden tener opcionalmente como capa final en cada caso, además, una capa de protección (D).

Muy particularmente se prefieren pigmentos de interferencia con la siguiente secuencia de capas:

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + capa opcional (D)

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + capa opcional (D)

La expresión "TiO_2/Fe_2O_3" significa que aquí se aplican mezclados TiO_2 y Fe_2O_3. La proporción de mezcla de TiO_2 a Fe_2O_3 es preferentemente de 10:1 a 1:3, principalmente de 3:1 a 1:3.

Si tanto la capa (A), como también el recubrimiento (C) se componen respectivamente de una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3, la composición de la mezcla de TiO_2/Fe_2O_3 puede ser igual o diferente.

Entre los pigmentos preferidos de varias capas particularmente se prefieren los pigmentos a base de laminillas de Al_2O_3, además a base de laminillas de vidrio. Pigmentos de varias capas muy particularmente preferidos de la presente invención se nombran a continuación:

laminillas sintéticas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

laminillas sintéticas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

laminillas sintéticas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

laminillas sintéticas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

laminillas sintéticas de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

laminillas sintéticas de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

laminillas sintéticas de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

laminillas sintéticas de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3.

En lugar de los sustratos sintéticos antes mencionados, también pueden emplearse sustratos con forma de laminillas de origen natural tales como, por ejemplo, laminillas de la mica natural. Pigmentos de varias capas preferidos, por ejemplo, de mica natural poseen preferentemente la siguiente estructura de capas:

laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

laminillas naturales de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

laminillas naturales de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

laminillas naturales de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

laminillas naturales de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + rojo carmín

laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + azul de Prusia.

Los pigmentos de varias capas preferidos, antes mencionados, pueden presentar opcionalmente en calidad de capa final, en cada caso, una capa protectora (D) más.

Por recubrimientos con alto índice de refracción en esta solicitud se entiende capas con un índice de refracción de ≥ 1,8; por capas con bajo índice de refracción se entienden aquellas con n < 1,8.

Los pigmentos de varias capas según la invención pueden fabricarse por lo regular de manera relativamente fácil.

En el recubrimiento en mojado, las laminillas de sustrato se suspenden en agua, opcionalmente con una solución de silicato de sodio y luego se mezclan con una o varias sales hidrolizables de metal a un valor de pH adecuado para la hidrólisis, el cual se selecciona de manera que el SiO_2, si esta presente, preferentemente durante el recubrimiento de las laminillas de vidrio, y el o los óxidos de metal o el o los hidratos de óxido de metal se precipitan al mismo tiempo o de manera sucesiva sobre la laminilla, sin que ocurran precipitaciones secundarias. El valor de pH habitualmente se mantiene constante dosificando simultáneamente una base y/o un ácido. A continuación, los pigmentos se separan, se lavan y se secan a 50-150 °C durante 6-18 h y opcionalmente se calcinan durante 0,5-3 h, en cuyo caso la temperatura de calcinación puede optimizarse con respecto al recubrimiento presente, respectivamente. Las temperaturas de calcinación por lo regular se encuentran en el intervalo de 600 -1100 C, de preferencia 700 - 1000 °C. Al usar las laminillas de vidrio como sustrato, la temperatura de calcinación se encuentra preferentemente en el intervalo de 500 - 800 °C. Por último, el pigmento es tamizado. Si se desea, después de aplicar recubrimientos individuales, los pigmentos pueden separarse, secarse y opcionalmente calcinarse para volver a resuspenderse con el fin de precipitar las otras capas.

En el caso de la aplicación de una capa sensible a la temperatura, por ejemplo, de rojo carmín o azul de Prusia, por lo regular se prescinde de una calcinación final. En este caso puede ser ventajoso, antes de la aplicación de la capa sensible a la temperatura, dar un acabado al pigmento de varias capas y calcinarlo para luego cubrir con la capa sensible a la temperatura en un procedimiento de cubrimiento por separado.

Además del cubrimiento acuoso, el recubrimiento de los sustratos también puede efectuarse en un reactor de lecho fluidizado mediante recubrimiento en fase gaseosa, en cuyo caso pueden aplicarse de manera correspondiente los procedimientos propuestos, por ejemplo, en las publicaciones EP 0 045 851 y EP 0 106 235 para la preparación de pigmentos con brillo de perla.

Se prefieren pigmentos de varias capas con un tono de color dorado o rojo que puede variar en límites muy amplios seleccionando de manera variada las cantidades de cubrimiento o los grosores de capa resultantes de estas cantidades. El ajuste fino de un tono de color determinado puede lograrse mediante la selección pura de las cantidades controlando los colores deseados visualmente o por medio de técnicas de medición.

Para incrementar la estabilidad frente a la luz, el agua y la intemperie, dependiendo del campo de aplicación, se recomienda frecuentemente someter el pigmento terminado a un recubrimiento posterior o a un tratamiento posterior. Como recubrimientos posteriores o tratamientos posteriores se toman en consideración, por ejemplo, los procedimientos descritos en las publicaciones DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 o DE-OS 33 34 598. Mediante este recubrimiento posterior/tratamiento posterior (capa D), se incrementa aún más la estabilidad

química fotoquímica o se facilita el manejo del pigmento, principalmente la incorporación a diferentes medios. Para mejorar la humectabilidad, dispersabilidad y/o compatibilidad con los medios de aplicación, pueden aplicarse, por ejemplo, recubrimientos funcionales de Al_2O_3 o ZrO_2 o sus mezclas sobre la superficie del pigmento. Además, son posibles recubrimientos orgánicos posteriores, por ejemplo, con silanos tales como, por ejemplo, los descritos en las publicaciones 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. Ponjeé, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 y siguientes y P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 No. 4, páginas 471-493. La capa (D) presenta preferentemente grosores de 0,1 - 100 nm, principalmente de 0,1 - 50 nm y de modo muy particularmente preferido de 0,1 - 30 nm.

En una forma preferida de realización, la capa (D) se compone de una capa de SiO_2. Esta capa puede tanto calcinarse, como también no calcinarse. De preferencia se trata de una capa calcinada de SiO_2.

Puesto que los pigmentos de varias capas según la invención implican un brillo fuerte con colores de interferencia intensos y un color agradable de polvo, con ellos pueden lograrse efectos particularmente eficientes en los diferentes medios de aplicación, por ejemplo, en formulaciones cosméticas tales como, por ejemplo, esmalte para uñas, barras labiales, polvos compactados, geles, lociones, jabones, dentífricos, en pinturas tales como, por ejemplo, pinturas para automóviles, pinturas industriales y pinturas en polvo, así como en tintes para impresión, colorantes de semillas, plásticos y en cerámicas.

La concentración del pigmento según la invención en el sistema de aplicación que va a pigmentarse se encuentra por lo regular entre 0,1 y 100 % en peso, de preferencia entre 0,1 y 70 % en peso y principalmente entre 0,5 y 10 % en peso, respecto del contenido total de sólidos del sistema. Por lo regular depende del caso concreto de aplicación.

Se entiende por sí mismo que para los diferentes propósitos de aplicación los pigmentos de varias capas según la invención también pueden usarse ventajosamente como una mezcla con uno o varios colorantes, por ejemplo, pigmentos de efecto seleccionados del grupo de los pigmentos con brillo de perla, pigmentos de interferencia, pigmentos goniocromáticos, laminillas de BiOCl, pigmentos de varias capas, pigmentos de metal, pigmentos de brillo y/o tintes orgánicos y/o pigmentos orgánicos de color y otros pigmentos tales como, por ejemplo, pigmentos transparentes y opacos de color blanco, policromático y negro, así como con óxidos de hierro con forma de laminillas, pigmentos holográficos, LCPs (por Liquid Crystal Polymers o polímeros de cristal líquido) y pigmentos brillantes convencionales, transparentes, policromados y negros a base de laminillas de mica recubiertas con óxido de metal y laminillas de SiO_2, etc. los pigmentos de varias capas según la invención pueden mezclarse en cualquier proporción con un colorante. La proporción en peso del pigmento de varias capas según la invención al colorante puede ser, según la intensidad de color, de 1 : 99 a 99 : 1.

Como colorantes se toman en consideración, ante todo, pigmentos con brillo de perla, principalmente a base de mica natural o sintética, laminillas de SiO_2, laminillas de Fe_2O_3, laminillas de vidrio o laminillas de Al_2O_3, las cuales están cubiertas con una o varias capas de óxido de metal, pigmentos de efecto de metal (laminillas de Al, bronces), pigmentos ópticamente variables (OVP's), pigmentos de polímero de cristal líquido (LCP's) o pigmentos holográficos.

Además de los pigmentos de efecto como adiciona la mezcla, también se toman en consideración de manera preponderante colorantes convencionales, no lustrosos, tales como, por ejemplo, TiO_2, SiO_2 coloreado, $CaSO_4$, óxidos de hierro, óxido de cromo, negros de humo, pigmentos orgánicos coloreados tales como, por ejemplo, pigmentos de antraquinona, pigmentos de quinacridona, pigmentos de dicetopirrolo-pirrol, pigmentos de ftalocianina, pigmentos azoicos, pigmentos de isoindolina. Además, son adecuados, por ejemplo, pigmentos de BiOCl, fibras de vidrio coloreadas, α-FeOOH, pigmentos orgánicos coloreados tales como, por ejemplo, pigmentos azoicos, β-ftalocianina Cl azul 15,3, Cromophtal Amarillo 8GN (Ciba-Geigy), Irgalith azul PD56 (BASF), complejo de azometina/cobre Cl amarillo 129, Irgazina amarilla 5GT (BASF) o una mezcla de los colorantes mencionados. Los colorantes pueden ser en este caso tanto de origen natural, como también de origen sintético.

Los pigmentos de varias capas según la invención también pueden mezclarse entre sí obviamente con materiales de relleno, o emplearse, en cualquier proporción de mezcla. Como materiales de relleno pueden mencionarse, por ejemplo, polímeros orgánicos sintéticos, poli(metacrilato de metilo), polímero reticulado de metacrilato de metilo, mica natural y sintética, polvo de nailon, resinas de melamina puras o cargadas, talco, SiO_2, polvo de vidrio, esferas de vidrio, caolín, óxidos o hidróxido de aluminio, magnesio, calcio, zinc, BiOCl, sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonatos básicos de metal alcalinotérreo tales como, por ejemplo, carbonato de calcio o carbonato de magnesio, carbono, así como combinaciones físicas o químicas de estas sustancias. Con respecto a la forma de las partículas de los materiales de relleno no existen restricciones. Esta forma puede ser de acuerdo a los requisitos, por ejemplo, irregular, con forma de laminillas, esférica o acicular.

Dieléctricos finamente divididos, principalmente a nano-escala, pueden mezclarse igualmente con los pigmentos de varias capas, principalmente formulaciones cosméticas, para el mejoramiento de la sensación al tacto con la piel. Ejemplos de adiciones de este tipo son Al_2O_3, SiO_2, ZnO o TiO_2, que habitualmente se adicionan en cantidades de 0,01 - 15 % en peso de la formulación.

Los pigmentos de varias capas según la invención son compatibles con una gran cantidad de sistemas colorantes, preferiblemente del sector de las pinturas, barnices y tintes de impresión. Para la fabricación de los tintes de impresión, por ejemplo, para impresión en un huecograbado, impresión flexográfica, impresión en offset, barnizado de sobreimpresión en offset, es adecuada una gran cantidad de aglutinantes, principalmente tipos hidrosolubles tales como, por ejemplo, se venden en las compañías BASF, Marabu, Pröll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegberg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco o Coates Screen INKS GmbH. Los tintes de impresión pueden estar constituidos a base de agua o a base de disolvente. Además, los pigmentos de varias capas según la invención también son adecuados para la marcación con láser de papel y plásticos, así como para las aplicaciones en el sector agrario, for ejemplo, para las películas de los invernaderos, así como, por ejemplo, para dar color a las lonas impermeables.

En la pigmentación de sistemas aglutinantes, por ejemplo, para recubrimientos de superficie y tintes de impresión para impresión por un huecograbado, impresión en offset o impresión serigráfica, o como pre-producto para tintes de impresión, ha demostrado ser particularmente adecuado el empleo de los pigmentos de varias capas según la invención en forma de pastas altamente pigmentadas, gránulos, pellas, etc. El pigmento según la invención por lo regular se incorpora a los tintes de impresión en cantidades de 2-35 % en peso, de preferencia 5-25 % en peso, y principalmente 8-20 % en peso. Los tintes de impresión en offset pueden contener los pigmentos en una fracción de hasta 40% en peso y más. Los pre-productos para los tintes de impresión, por ejemplo, en forma granulada, de pellas, briquetas, etc. contienen, además del aglutinante y de los aditivos, hasta 98% en peso del pigmento según la invención. Los tintes de impresión que contienen el pigmento de varias capas según la invención muestran por lo regular tonalidades de color más puras que los tintes de impresión con pigmentos de efecto convencionales.

Los pigmentos de varias capas según la invención son adecuados, además, para preparar preparaciones de pigmento capaces de fluir y preparados secos, principalmente para tintes de impresión que contienen uno o varios pigmentos según la invención, aglutinante y opcionalmente uno o varios aditivos.

En plásticos que contienen el pigmento de varias capas según la invención, de preferencia en cantidades de 0,01 a 50 % en peso, principalmente 0,1 a 7 % en peso, pueden lograrse efectos de color particularmente pronunciados.

En el sector de las pinturas, principalmente en pinturas para automóviles, el pigmento de varias capas se emplea, incluso para sistemas de 2 y 3 capas, en cantidades de 0,1-20 % en peso, de preferencia 1 a 10 % en peso. Normalmente, la pintura decorativa de autos se efectúa en 2 capas: primero, sobre la imprimación se aplica con spray una capa que contiene los pigmentos decorativos, es decir determinadores del color. Sobre esto se efectúa la pintura con una capa de barniz transparente, por lo cual se refuerza el color y se incrementa el brillo. La capa de barniz transparente contribuye de manera decisiva, además, a la estabilidad frente a la intemperie y a la durabilidad de la pintura.

Además, el pigmento según la invención puede emplearse para el perfeccionamiento de productos alimenticios tal como, por ejemplo, colorear en masa y/o revestir caramelos, gominolas tales como, por ejemplo, ositos de goma, bombones, regaliz, dulces, barras de azúcar, budines, bebidas con burbujas, refrescos, etc., o como revestimiento, por ejemplo, en el caso de grageas y comprimidos en el sector farmacéutico.

El pigmento de varias capas según la invención también puede emplearse ventajosamente en los cosméticos decorativos y para el cuidado. La concentración de uso se extiende desde 0,01 % en peso en champú hasta 100% en peso en el caso de polvos sueltos. En el caso de una mezcla de los pigmentos según la invención con materiales de relleno, de preferencia con materiales de relleno esféricos tales como, por ejemplo, SiO_2, la concentración puede encontrarse en 0,01-70 % en peso en la formulación cosmética. Los productos cosméticos tales como, por ejemplo, esmalte para uñas, polvos compactados, champús, polvos sueltos y geles se caracterizan por efectos de color particularmente interesantes y por un brillo alto.

En la formulación no se establecen límites a las concentraciones de los pigmentos de varias capas según la invención. Según el caso de aplicación, pueden encontrarse entre 0,001 (productos para enjuagar tal como, por ejemplo, geles de ducha) y 100 % (por ejemplo, artículos con efecto de brillo para aplicaciones particulares).

Debido a la buena sensación en la piel y a la muy buena adhesión a la piel, los pigmentos según la invención son adecuados tanto para aplicaciones para el cuidado personal como, por ejemplo, lociones corporales, emulsiones, champús, jabones, etc., Así como también principalmente para los cosméticos decorativos.

Los pigmentos de varias capas según la invención también pueden combinarse, obviamente, en las formulaciones con cualquier tipo de materias primas y adyuvantes y compuestos activos. Estos incluyen, entre otros, agua, alcoholes, polioles, aceites polares y apolares, gracias, ceras, formadores de película, polímeros, copolímeros, tensioactivos, captadores de radicales, antioxidantes tales como, por ejemplo, vitamina C o vitamina E, estabilizantes, amplificadores de olor, aceite de silicona, emulsionantes, fragancias, disolventes tales como, por ejemplo, etanol, acetato de etilo o acetato de butilo, agentes conservantes y sustancias adyuvantes que determinan generalmente propiedades de aplicación industrial tales como, por ejemplo, espesantes y aditivos reológicos como,

por ejemplo, bentonita, hectorita, dióxidos de silicio, silicatos de Ca, gelatinas, carbohidratos de alto peso molecular y/o adyuvantes tensioactivos, etc.

Compuestos activos adecuados son, por ejemplo, repelentes de insectos, filtros inorgánicos de UV tales como, por ejemplo, TiO_2, filtros protectores de UV A/BC (por ejemplo, OMC, B3, MBC), incluso en forma encapsulada, compuestos activos anti-edad, vitaminas y sus derivados (por ejemplo, vitamina A, C, E, etc.), auto-bronceadores (por ejemplo, DHA, eritrulosa, entre otros) así como otros compuestos activos cosméticos como, por ejemplo, bisabolol, LPO, VTA, ectoina, emblica, alantoína, bioflavanoides y sus derivados.

Por lo regular, a las formulaciones cosméticas se incorporan filtros orgánicos de UV en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso, de preferencia 1 a 8% en peso, filtros inorgánicos de 0,1 a 30 % en peso.

Los pigmentos de varias capas según la invención pueden usarse, por ejemplo, en lápices labiales, brillos para labios, colorete, delineadores de ojos, sombras para ojos, máscaras (volumen), esmalte para uñas, cremas de día, cremas de noche, lociones corporales, leche de limpieza, polvos para el cuerpo, geles para el cabello, máscaras para el cabello, enjuagues para el cabello, champús para el cabello, geles de ducha, aceites de ducha, aceites de baño, protección solar, preparados para antes de tomar el sol y para después de tomar el sol, lociones bronceadoras, espráis bronceadores, maquillaje, lociones, jabones, sales de baño, dentífricos, máscaras para la cara, polvos compactados, polvos sueltos y geles, etc. la fabricación de productos de este tipo se efectúa de una manera que es conocida por el experto en en este campo.

Son objeto de la invención principalmente formulaciones que, además del pigmento de varias capas según la invención, contienen al menos un componente seleccionado del grupo de los agentes de absorción, astringentes, sustancias antimicrobianas, antioxidantes, antitranspirantes, antiespumantes, compuestos activos anticaspa, antiestáticos, aglutinantes, aditivos biológicos, agentes de blanqueo, formadores de quelatos, desodorantes, emolientes, emulsionantes, estabilizantes de emulsión, colorantes, hidratantes, formadores de película, sustancias de relleno, fragancias, saborizantes, repelentes de insectos, conservantes, agentes anticorrosivos, aceites cosméticos, disolventes, agentes oxidantes, componentes vegetales, sustancias reguladoras de pH, agentes de reducción, tensioactivos, gases propelentes, opacificantes, filtros de UV y absorbentes de UV, agentes de desnaturalización, reguladores de viscosidad, perfumes y vitaminas.

Además, también es objeto de la invención el uso de los pigmentos en formulaciones tales como pinturas, barnices, barnices industriales, recubrimiento de bobinas, pinturas para automóviles, pinturas para reparación de automóviles, pinturas en polvo, tintes de impresión, tintes de impresión de seguridad, plásticos, materiales cerámicos, vidrios, papel, en tóneres para procedimientos de impresión electrofotográfica, en semillas, en películas para invernadero y lonas impermeables, como absorbentes en la marcación con láser de papel y plásticos, en formulaciones cosméticas, para la preparación de composiciones de pigmentos con agua, disolventes orgánicos y/o acuosos, para la preparación de preparados de pigmento y preparados secos tales como, por ejemplo, granulados, pellas, trocitos, briquetas para colorear en masa productos alimenticios, para colorear los recubrimientos de los productos alimenticios y los productos farmacéuticos, por ejemplo, como revestimiento en el caso de grageas y comprimidos.

Particularmente se prefiere el empleo de los pigmentos de varias capas según la invención en recubrimientos superficiales tales como, por ejemplo, pinturas para automóviles, pinturas para reparación de automóviles y pinturas industriales, recubrimientos en polvo, recubrimiento de bovina, así como en tintes de impresión.

Los siguientes ejemplos pretenden explicar la invención con más detalle, pero sin restringirla.

Ejemplos

Ejemplo 1: Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3)

100 g de laminillas de Al_2O_3 de un tamaño de partícula 5-40 µm se calientan a 75 °C en 1,5 l de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, lentamente se dosifican, mientras se agita vigorosamente, 460 g de una solución de mezcla de 167 g de solución de $TiCl_4$ (30 % en peso de $TiCl_4$), 222 g de solución de $FeCl_3$ (14 % de Fe), 6,6 g de $AlCl_3$ x 6 H_2O y 111 g de agua desmineralizada. El valor de pH se mantiene constante en pH 2,6 con sosa cáustica al 32%. Después de la adición de esta solución se reduce el valor de pH con ácido clorhídrico (HCl al 18%) a pH = 1,8 y a este valor de pH, en el transcurso de 300 minutos, se dosifican 805 g de una solución de $SnCl_4$ ($SnCl_4$ de 2 % en peso) estabilizada con ácido clorhídrico concentrado. Después, el valor de pH se incrementa a 2,6 con sosa cáustica al 32% y lentamente se dosifican 835 g de una solución de mezcla de 306 g de solución de $TiCl_4$ ($TiCl_4$ de 30 % en peso), 399 g de solución de $FeCl_3$ (14 % de Fe), 11,8 g de $AlCl_3$ x 6 H_2O y 224 g de agua desmineralizada. En este caso el valor de pH se mantiene constante con sosa cáustica al 32%. A continuación, el valor de pH se incrementa a pH = 5,0 con sosa cáustica al 32% y se sigue agitando durante 15 minutos. El pigmento se separa mediante filtración, se lava con agua desmineralizada y se seca durante 16 h a 110 °C. 15 g de producto se calcinan a 820 °C durante 30 minutos. Se obtiene un pigmento dorado ligeramente verdoso, con color intenso, alta capacidad de cobertura y un brillo fuerte.

Ejemplo 2: Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3)

100 g de laminillas de Al_2O_3 de un tamaño de partícula 5-40 µm se calientan a 75 °C en 1,5 l de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura se dosifican lentamente, mientras se agita vigorosamente, 460 g de una solución de mezcla de 167 g de solución de $TiCl_4$ (30% en peso de TiCl4), 222 g de solución de $FeCl_3$ (14 % de Fe), 6,6 g de $AlCl_3$ x 6 H_2O y 101 g de agua desmineralizada. El valor de pH se mantiene constante a pH 2,6 con sosa cáustica al 32%. Después de adicionar esta solución, el valor de pH se reduce con ácido clorhídrico (HCl de 18%) a pH = 1,8 y a este valor de pH en el transcurso de 300 minutos se dosifican 805 g de una solución de $SnCl_4$ estabilizada con ácido clorhídrico concentrado ($SnCl_4$ de 2 % en peso). Después, el valor de pH se eleva a 2,6 con sosa cáustica al 32% y lentamente se dosifican 760 g de una solución de mezcla de 306 g de solución de $TiCl_4$ ($TiCl_4$ de 30 % en peso), 399 g de solución de $FeCl_3$ (14 % de Fe), 11,8 g de $AlCl_3$ x 6 H_2O y 224 g de agua desmineralizada. En este caso se mantiene constante el valor de pH con sosa cáustica al 32%. A continuación, se eleva el valor de pH a pH = 5,0 con sosa cáustica al 32% y siguió agitándose durante 15 minutos. El pigmento se retira mediante filtración, se lava con agua desmineralizada y se seca durante 16 h a 110 °C. 15 g del producto se calcinan a 850°C durante 30 minutos. Se obtiene un pigmento dorado muy verdoso, con color intenso, alta capacidad de recubrimiento y brillo fuerte.

Ejemplo 3: Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3)

150 g de laminillas de silicato de boro-calcio-aluminio de un tamaño de partícula 20-200 µm se calientan a 75 °C en 1,5 l de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, el valor de pH se ajusta a pH 9,0 y agitando vigorosamente se dosifican 110,8 g de solución de Na_2SiO_3 (13,75 % de SiO_2) en el transcurso de 50 minutos. El pH se mantiene constante en este caso con ácido clorhídrico (HCl de 18%). Después se reduce el pH a 2,6 y se dosifican 250 g de una mezcla de 197 g de solución de $FeCl_3$ (14,2 % de Fe), 148 g de solución de $TiCl_4$ (32 % de $TiCl_4$) y 6,1 g de solución de $AlCl_3$ (29 % de $AlCl_3$) en el transcurso de 60 minutos. A continuación, se disminuye el pH 1,8 y se dosifica una mezcla de 25,9 g de solución de $SnCl_4$, 66 g de ácido clorhídrico (37 % de HCl) y 500 g de agua desmineralizada en el transcurso de 200 minutos. A continuación, el pH se eleva nuevamente a 2,6 y se dosifican 285 ml de una mezcla de 197 g de solución de $FeCl_3$ (14,2 % de Fe), 148 g de solución de $TiCl_4$ (32 % de $TiCl_4$) y 6,1 g de de solución de $AlCl_3$ (29 % de $AlCl_3$) en el transcurso de 350 minutos. El valor de pH se mantiene constante respectivamente con sosa cáustica (32 %). A continuación, se eleva el valor de pH con sosa cáustica al 32% a pH = 5,0 siguió agitándose durante 15 minutos. El pigmento se retira por filtración, se lava con agua desmineralizada y se seca durante 16 h a 110 °C. 15 g del producto se calcinan a 650 °C durante 30 minutos. Se obtiene un pigmento dorado con color intenso y fuerte efecto de destello.

Ejemplo 4: Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

100 g de laminillas de SiO_2 de un tamaño de partícula 10-60 µm se calientan a 75 °C en 2 l de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, agitando vigorosamente, lentamente se dosifican 415 g de una solución de mezcla de 178 g de solución de $TiCl_4$ (30 % en peso de $TiCl_4$), 237 g de solución de $FeCl_3$ (14 % de Fe), 7,0 g de $AlCl_3$ x 6 H_2O y 117 g de agua desmineralizada. El valor de pH se mantiene constante a pH 2,6 con sosa cáustica al 32%. Después de adicionar esta solución, se disminuye el valor de pH con ácido clorhídrico (HCl de 18%) a pH = 1,8 y a este valor de pH, en el transcurso de 300 minutos, se dosifican 750 g de una solución de $SnCl_4$ estabilizada con ácido clorhídrico concentrado (2 % en peso de $SnCl_4$). Después, se eleva a 2,6 el valor de pH con sosa cáustica al 32% y se dosifican lentamente 660 g de una solución de mezcla de 218 g de solución de $TiCl_4$ (30% en peso de $TiCl_4$), 289 g de solución de $FeCl_3$ (14 % de Fe), 8,6 g de $AlCl_3$ x 6 H_2O y 145 g de agua desmineralizada. En este caso se mantiene constante el valor de pH con sosa cáustica al 32%. A continuación, se eleva el valor de pH a pH = 5,0 con sosa cáustica al 32 % y siguió agitándose durante 15 minutos. El pigmento se separa mediante filtración, se lava con agua desmineralizada y se seca durante 16 h a 110 °C. 15 g del producto se calcinan a 850 °C durante 30 minutos. Se obtiene un pigmento dorado con color intenso y brillo fuerte.

Ejemplo 5: (Laminillas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3)

100 g de laminillas de mica (grosor: 100 - 500 nm, D_{50} = 15 -30 µm) se calientan a 75 °C en 1,5 l de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, el valor de pH se ajusta a pH 2,2 con ácido clorhídrico (HCl de 18%) y agitando vigorosamente se dosifican 22 g de solución de $TiCl_4$ (32 % de $TiCl_4$) en el transcurso de 20 minutos. En este caso se mantiene constante el pH con ácido clorhídrico (HCl de 18%). Después, se eleva el pH a 2,6 con sosa cáustica (NaOH de 32%) y se dosifican 552 g de una mezcla de 236 g de solución de $FeCl_3$ (14,2 % de Fe), 178 g de solución de $TiCl_4$ (32 % de $TiCl_4$) y 7,3 g de solución de $AlCl_3$ (29 % de $AlCl_3$) en el transcurso de 250 minutos. A continuación, se reduce el pH 1,8 y se dosifica una mezcla de 34,6 g de solución de $SnCl_4$ (50% de $SnCl_4$), 90 g de ácido clorhídrico (HCl de 37 %) y 680 g de agua desmineralizada en el transcurso de 200 minutos. A continuación, vuelve al elevarse el pH a 2,6 con ácido clorhídrico (HCl de 18%) y se dosifican 342 ml de una mezcla de 236 g de solución de $FeCl_3$ (14,2 % de Fe), 178 g de solución de $TiCl_4$ (32 % de $TiCl_4$) y 7,3 g de solución de $AlCl_3$ (29 % de $AlCl_3$) en el transcurso de 160 minutos. El valor de pH se mantiene constante respectivamente con sosa cáustica (32 %). A continuación, se eleva el valor de pH a pH = 5,0 con sosa cáustica al 32% y sigue agitándose durante 15 minutos. El pigmento se separa mediante filtración, se lava con agua desmineralizada y se seca durante

16 h a 110 °C. 15 g del producto se calcinan a 820 °C durante 30 minutos. Se obtiene un pigmento dorado con color intenso y efecto fuerte de destello.

Ejemplo comparativo:

Análogo al ejemplo 1 de la publicación CN 101289580A) 100 g de mica sintética se recubren con TiO_2 + Fe_2O_3/TiO_2 + SnO_2 + TiO_2.

100 g de laminillas de fluoroflogopita de un tamaño de partícula 10-40 µm se calientan a 85 °C en 1,6 l de agua desmineralizada. Después de alcanzar esta temperatura, se disminuye el valor de pH a 2,3 con ácido clorhídrico (HCl al 18% en peso) y agitando vigorosamente se adicionan 541,4 g de una solución al 32% de $TiCl_4$ en el transcurso de 290 minutos. En este caso se mantiene constante el valor de pH con sosa cáustica (20% en peso). A continuación, se eleva a 4,0 el valor de pH con sosa cáustica y se dosifica una mezcla de 172 g de solución de $FeCl_3$ (14,2 % de Fe) 34,9 g de solución de $TiCl_4$ (32 % de $TiCl_4$) y 118 g de agua desmineralizada en el transcurso de 75 minutos. El valor de pH se mantiene constante a pH 4,0 con sosa cáustica al 20 %. A continuación, se disminuye a pH = 1,2 el valor de pH con ácido clorhídrico (HCl de 18%) y luego se eleva a pH 1,5 con sosa cáustica (20 %). A este valor de pH, se dosifica una solución de 32,1 g de $SnCl_4$ (50 % en peso de $SnCl_4$) y 82,4 g de ácido clorhídrico (HCl de 32 %) en 622,4 g de agua desmineralizada en el transcurso de 240 minutos. Después, se eleva a 2,3 el valor de pH con sosa cáustica al 32% y en el transcurso de 300 minutos se dosifican 482 g de solución de $TiCl_4$ (32 % de $TiCl_4$). En este caso se mantiene constante el valor de pH con sosa cáustica al 32%. A continuación, se eleva a pH = 5 el valor de pH con sosa cáustica al 32% y sigue agitándose durante 15 minutos. El producto se separa mediante filtración, se lava con agua desmineralizada y se seca durante 10 h a 110 °C. 15 g del producto se calcinan 820 °C durante 0,5 h. Se obtiene un polvo de color bronce.

Mediciones de color:

En la siguiente tabla se exponen los valores de laboratorio determinados mediante medición de color, así como los valores de C* (sistemas de valores de color normalizados CIE-L*a*b*). El valor C* es una medida directa de la intensidad de color. Las mediciones se realizan con el fotómetro ETA (fabricante: STEAG ETA-OPTIK GmbH).

Tabla 1

Pigmento	75°/95° fondo negro			Intensidad de color
	L*	a*	b*	C*
Ejemplo 1	142,9	-2,0	117,0	117,0
Ejemplo 2	144,5	-16,8	104,6	105,9
Ejemplo comparativo (CN 101289580 A)	131,1	15,9	49,8	52,3

Los pigmentos según la invención de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 muestran valores ostensiblemente más altos de C* en comparación con el ejemplo comparativo.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo A1: Pintura para automóviles

Los polvos de pigmento pueden incorporarse fácilmente a las pinturas para automóviles. Para esto, la base de pintura se mezcla con el pigmento mientras se agita. La operación de agitación continúa hasta que el pigmento ha sido distribuido homogéneamente en la pintura. La pintura coloreada se aplica con spray sobre chapas de prueba de aluminio recubiertas de color negro y blanco.

Fabricación de las chapas de pintura:

Pintura: pintura de base Herberts 419982

Pigmentación: 5 % del pigmento del ejemplo 1

Grosor de capa de secado: 15 µm

Pistola de spray: Sprimag S 233, diámetro de boquilla 1,5 mm

Presión de spray: 4 bares

Distancia boquilla-sustrato: 27 cm

Ejemplo A2: impresión flexográfica

Preparación del tinte de impresión:

El pigmento de varias capas del ejemplo 4 se humedece previamente con Byk 348 (0,6 %) de pre-humectación y se incorpora al aglutinante en una concentración de 22,9 %.

Aglutinante: Koustom Kote 9000/ USA, a base de agua

La pasta es diluida con agua hasta que se logra una viscosidad de 40 segundos con el vaso Erichsen de 4 mm a 25 °C.

Los pigmentos se imprimen sobre un papel de impresión de arte de color negro mate usando un cilindro de cerámica anilox (24 ccm/m^2) mediante un cliché de placa de pintura. Los pigmentos según la invención muestran un efecto muy fuerte de color y de destello.

Ejemplo A3: Presión serigráfica

La concentración de pigmento puede variar mucho aquí según el efecto deseado. Como aglutinantes son adecuados los sistemas tanto acuosos como también que contienen disolventes. Para áreas expuestas a la luz del día se recomienda la adición de una protección UV tal como, por ejemplo, benzotriazol o HALS, con el fin de incrementar la durabilidad del recubrimiento.

El tejido de impresión serigráfica se selecciona según el tamaño de partícula del pigmento empleado. De esta manera, por ejemplo, para la fracción de partícula de pigmento de 5-40 µm ha demostrado ser exitoso un ancho de malla de tamiz de 61-64 (alambres/cm - diámetro de alambre). Como sustratos se considera una gran selección de áreas; los materiales más importantes son sustancias, películas, cartón y papeles o tapices.

Ejemplo de aplicación:

15 % de pigmento del ejemplo 1

“Aglutinante": Pröll Aqua Jet FGL M 093: 85%

Tejido de tamiz 61-64

opcionalmente dilución con agua

Experimento de laboratorio: 50- 150 g de pintura

Sustrato: Luxo Satin 250g/m^2 (fabricante "Papyrus").

Ejemplo A4: Pintura para automóviles

Los polvos de pigmento pueden incorporarse fácilmente a la pintura para automóviles. Para este fin, la base de la pintura se mezcla con el pigmento mientras se agita. La operación de agitación continúa hasta que el pigmento ha sido distribuido uniformemente en la pintura. La pintura coloreada se aplica mediante spray sobre chapas de aluminio recubiertas de negro y blanco.

Fabricación de las chapas de pintura:

Pintura: Pintura de base Herberts 419982

Pigmentación: 5 % del pigmento del ejemplo 5

Grosor de capa seca: 15 µm

Pistola de spray: Sprimag S 233, diámetro de boquilla 1,5 mm

Presión de spray: 4 bares

Distancia boquilla-sustrato: 27 cm

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos de interferencia a base de sustratos con forma de laminillas, recubiertos de modo múltiple, caracterizados porque los sustratos con forma de laminillas son mica natural o sintética, laminillas de vidrio, de Al_2O_3, SiO_2 o TiO_2 y tienen sobre la superficie del sustrato una secuencia de capas de

(A0) opcionalmente un recubrimiento de alto índice de refracción que se compone de una capa de TiO_2,

(A) un recubrimiento de alto índice de refracción que se compone de una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3, en cuyo caso la proporción de mezcla de TiO_2 a Fe_2O_3 es de 10:1 a 1:3, la cual opcionalmente puede estar fortificada con uno o varios otros óxidos del grupo de Al_2O_3, Ce_2O_3, B_2O_3, ZrO_2, SnO_2,

(B) una capa de alto índice de refracción que se compone de SnO_2,

(C) un recubrimiento de alto índice de refracción que absorbe en la región visible de longitudes de onda, en cuyo caso el recubrimiento (C) es

- una capa de TiO_2 seguida de una capa de Fe_2O_3, o

- una capa de Fe_2O_3, o

- una capa que se compone de una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3, o

- una capa de TiO_2 seguida de una capa de rojo carmín, o

- una capa de TiO_2 seguida de una capa de azul de Prusia,

y opcionalmente

(D) una capa protectora externa.

2. Pigmentos de interferencia según la reivindicación 1, caracterizados porque los sustratos con forma de laminillas son laminillas de mica, vidrio o Al_2O_3.

3. Pigmentos de interferencia según la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque los sustratos recubiertos con forma de laminillas son laminillas de vidrio recubiertas con SiO_2.

4. Pigmentos de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque los pigmentos tienen las siguientes secuencias de capas sobre el sustrato:

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO2 + Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_3O_4

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + rojo carmín

Sustrato + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + azul de Prusia

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe3O4

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + rojo carmín

Sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + azul de Prusia.

5. Pigmentos de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque los pigmentos presentan la siguiente estructura:

Laminillas sintéticas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas sintéticas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas sintéticas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas sintéticas de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas sintéticas de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas sintéticas de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas sintéticas de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas sintéticas de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de vidrio + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3.

Laminillas de SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de TiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas de SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas naturales de mica + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3

Laminillas naturales de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas naturales de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3

Laminillas naturales de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3

Laminillas naturales de mica + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3.

6. Pigmentos de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque los pigmentos de interferencia presentan adicionalmente una capa externa protectora (D).

7. Pigmentos de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque el grosor de todas las capas (A0)-(C) sobre el sustrato es ≤ 300 nm.

8. Procedimiento para la preparación del pigmento de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los óxidos de metal se aplican de manera química húmeda mediante descomposición hidrolíticamente de sales metálicas en el medio acuoso sobre el sustrato con forma de laminillas o mediante recubrimiento en fase gaseosa en el reactor de lecho fluidizado.

9. Uso del pigmento de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 en pinturas, barnices, barnices industriales, recubrimiento de bobinas, pinturas para automóviles, pinturas para reparación de automóviles, pinturas en polvo, tintes de impresión, tintes de impresión de seguridad, plásticos, materiales cerámicos, formulaciones cosméticas, vidrios, papel, en tóneres para procedimientos electrofotográficos de impresión, en semillas, en películas para invernadero y en lonas impermeables, como absorbentes en la marcación con láser de papel y plásticos, en formulaciones cosméticas, para la preparación de preparados de pigmento y preparados secos, para la coloración en masa de productos alimenticios, para la coloración de revestimientos de productos alimenticios y productos farmacéuticos.

10. Formulaciones que contienen uno o varios pigmentos de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.

11. Preparaciones de pigmentos que contienen uno o varios aglutinantes o varios de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.

12. Preparaciones secas que contienen pigmentos de interferencia según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.