(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 694 128**

(51) Int. CI.:

C09C 1/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14199126 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3034562**

(54) Título: **Pigmentos de efecto absorbentes de gran cromatismo y gran brillantez, procedimientos para su preparación y uso de los mismos**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.12.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

GRÜNER, MICHAEL;
KAUPP, GÜNTER y
SCHNEIDER, RALPH

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

DESCRIPCIÓN

Pigmentos de efecto absorbentes de gran cromatismo y gran brillantez, procedimientos para su preparación y uso de los mismos

La presente invención se refiere a pigmentos de efecto absorbentes que comprenden un sustrato en forma de laminilla no metálico y un revestimiento aplicado sobre el mismo, en donde el revestimiento comprende al menos una capa espaciadora, a un procedimiento para la prepararación de los mismos y asimismo a su uso.

A partir de, por ejemplo, los documentos EP 1 572 812 A1, EP 1 213 330 A1, EP 1 025 168 B2, EP 1 621 585 A2, EP 0 948 572 A1, EP 0 950 693 A1, EP 1 306 412 A1, EP 1 587 881 A2, EP 2 632 988 A1 o EP 1 474 486 A2 se conocen pigmentos multicapa que, basados en un sustrato en forma de laminilla no metálico, comprenden al menos una secuencia de capas constituida por capas alternantes de refringencia alta, baja, alta. Dependiendo del grosor de capa óptico de la capa de baja refringencia, los pigmentos multicapa pueden variar su apariencia visual dependiendo del ángulo de observación, como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1 375 601 A1, EP 1 281 732 A1, EP 0 753 545 A2, US 2004/0003758 A1. Todas las solicitudes arriba citadas tienen en común que en la secuencia de capas está presente una capa de baja refringencia a base de un óxido metálico de baja refringencia como, por ejemplo, óxido de silicio.

En comparación con pigmentos que tienen solo una única primera capa idéntica, los pigmentos multicapa se distinguen por un mayor brillo y, eventualmente, por un mayor cromatismo, presuponiendo aquí, evidentemente, el mismo sustrato y el mismo tamaño de partícula.

El documento EP 1 029 900 A1 da a conocer pigmentos que están revestidos con (A) un revestimiento de pseudobrookita de alta refringencia constituido por una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3 en una proporción de 10:1 a 1:3 y opcionalmente uno o varios óxidos metálicos en cantidades de ≤ 20% en peso referidas a la capa (A), (B) un revestimiento incoloro con un índice de refracción n ≤ 1,8, y opcionalmente una capa protectora externa. La solicitud no contiene ninguna indicación acerca de una capa espaciadora dentro de las capas (A) y (B) o entre las mismas.

El documento EP 1 230 308 A1 da a conocer pigmentos que presentan al menos dos secuencias de capas de (A) un revestimiento incoloro con un índice de refracción n ≤ 1,8, (B) un revestimiento de alta refringencia a base de pseudobrookita constituido por una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3 en una proporción de 1:0,1 a 1:5 y opcionalmente uno o varios óxidos metálicos en cantidades de ≤ 20% en peso referidas a la capa (B), y opcionalmente (C) una capa protectora externa. Del documento EP 1 230 308 A1 no se desprende ninguna indicación acerca de una capa espaciadora dentro de las capas (A) y (B) o entre las mismas.

El documento EP 1 230 310 A1 da a conocer pigmentos que comprenden una secuencia de capas de (A) un revestimiento de alta refringencia constituido por una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3 en una proporción de 1:0,1 a 1:5 y opcionalmente uno o varios óxidos metálicos en cantidades de ≤ 20% en peso referidas a la capa (A), (B) un revestimiento incoloro con un índice de refracción n ≤ 1,8, (C) un revestimiento incoloro con un índice de refracción n > 1,8, (D) un revestimiento absorbente con un índice de refracción n > 1,8 y opcionalmente (E) una capa protectora externa. En el documento EP 1 230 310 A1 no se describe una capa espaciadora dentro de las capas arriba mencionadas o entre las mismas.

El documento WO 2014/094993 A1 da a conocer pigmentos de interferencia basados en sustratos en forma de laminilla con revestimiento múltiple, que presentan sobre la superficie del sustrato una secuencia de capas de (A0) opcionalmente una capa de TiO_2, (A) un revestimiento constituido por una mezcla de TiO_2 y Fe_2O_3, que eventualmente puede estar dopado con uno o varios óxidos adicionales, (B) una capa de SnO_2, (C) un revestimiento de alta refringencia que absorbe en la región visible de longitudes de onda y, opcionalmente, (D) una capa protectora externa. En la capa (A) y/o (C), la proporción de mezcla de TiO_2 con respecto a Fe_2O_3 es preferiblemente de 10:1 a 1:3. Para aumentar la intensidad de color de la capa (A) y/o de la capa (C), se pueden añadir y mezclar adicionalmente a la mezcla de TiO_2/Fe_2O_3 uno o varios óxidos tales como, por ejemplo, Al_2O_3, Ce_2O_3, B_2O_3, ZrO_2, SnO_2. El documento WO 2014/094993 A1 no describe ninguna capa espaciadora dentro de las capas arriba descritas o entre las mismas.

El documento CN 101289580 A describe la preparación de pigmentos dorados con intensos colores de interferencia, donde los pigmentos deben dar la impresión de oro de 24 quilates. En este caso se suspende en agua un sustrato de mica y se somete a revestimiento con una primera capa de una solución de $TiCl_4$, a revestimiento con una segunda capa de una solución de $FeCl_3$ y $TiCl_4$, a revestimiento con una tercera capa de una solución de SnO_2 y a revestimiento con una cuarta capa de una solución de $TiCl_4$. Tras filtrar y lavar, se seca el pigmento a una temperatura de 120ºC a 200ºC y se calcina a 820ºC. El documento CN 101289580 A no contiene ninguna indicación de una capa espaciadora en el revestimiento.

El documento EP 1 422 268 A2 da a conocer un pigmento con estructura multicapa, en donde este pigmento tiene dos o más capas de óxido metálico, estando seleccionado el al menos un metal (o ion metálico) de la capa de óxido metálico del grupo constituido por cerio, estaño, titanio, hierro, cinc y circonio. La finalidad de esta solicitud son pigmentos muy cromáticos y muy brillantes, que presentan en su revestimiento poros tan poco numerosos y tan pequeños como sea posible. Según el documento EP 1 422 268 A2, un volumen de poros pequeño debe asegurar

un revestimiento de gran valor óptico.

El documento US 8.585.818 B1 da a conocer copos de perlita revestidos. El documento EP 1 375 601 se refiere a pigmentos con cinco capas. El documento WO 03/006558 A2 da a conocer pigmentos multicapa que se basan en copos de vidrio.

Ha sido misión de la presente invención proporcionar un pigmento muy cromático con gran brillo y gran poder cubriente, que tenga una gran estabilidad mecánica y una gran estabilidad frente a agentes químicos y, al mismo tiempo, se pueda preparar con poco gasto de material y de manera sencilla.

Esta misión se resuelve al proporcionar un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico y un revestimiento aplicado al sustrato, en donde el revestimiento presenta

a) opcionalmente una capa 1, con un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o está constituida por óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,

a) una capa 2 de alta refringencia, con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico,

b) una capa 3 de alta refringencia, con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico,

al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos y las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora.

Con "interrumpidas" se indica, según la invención, que las capas 2 y 3 están mutuamente separadas o mantenidas a distancia por una capa espaciadora.

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

Según una forma de realización preferida, la capa opcional 1 está situada directamente sobre el sustrato en forma de laminilla no metálico, la capa 2 sigue directamente a la capa 1 y la capa 3 sigue a la capa 2, estando las capas 2 y 3 interrumpidas por una capa espaciadora.

Según otra forma de realización, la capa 2 está situada directamente sobre el sustrato en forma de laminilla no metálico y la capa 3 sigue a la capa 2, estando las capas 2 y 3 interrumpidas por una capa espaciadora.

En las reivindicaciones dependientes 2 a 9 se señalan desarrollos preferidos del pigmento de efecto, absorbente.

Además, la misión se resuelve al proporcionar un procedimiento para preparar el pigmento de efecto, absorbente, según la invención, en donde el procedimiento consiste en los pasos siguientes:

(i) aplicación opcional de una capa no calcinada que comprende o está constituida por óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, sobre el sustrato en forma de laminilla no metálico,

(ii) aplicación secuencial de tres capas no calcinadas A, B y C a base de o con, en cada caso, al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, estando las capas A, B y C dispuestas inmediatamente una sobre otra y siendo el al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico aplicado en la capa B diferente, en lo que respecta al ion metálico, del ion metálico o los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos de la capa A y/o la capa C,

(iii) calcinación del producto obtenido en el paso (ii) a una temperatura en el intervalo de 600ºC a 1.000ºC, con obtención del pigmento de efecto, absorbente, que comprende al menos una capa espaciadora.

Como alternativa, la misión se resuelve al proporcionar un procedimiento para preparar el pigmento de efecto, absorbente, según la invención, en donde el procedimiento consiste en los pasos siguientes:

(i) aplicación secuencial de dos capas no calcinadas B y C a base de o con, en cada caso, al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, sobre un sustrato no metálico calcinado, con revestimiento sencillo o múltiple, estando las capas B y C dispuestas inmediatamente una sobre otra y siendo el al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico aplicado en la capa B diferente, en lo que respecta al ion metálico, del ion metálico o los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de la capa C y/o de la capa que es inmediatamente adyacente a la capa B en dirección hacia el sustrato,

(ii) calcinación del producto obtenido en el paso (i) a una temperatura en el intervalo de 600ºC a 1.000ºC, con obtención del pigmento de efecto, absorbente, que comprende al menos una capa espaciadora.

Además, es objeto de la invención el uso del pigmento de efecto, absorbente, según la invención en formulaciones

cosméticas, materiales sintéticos, láminas, géneros textiles, materiales cerámicos, vidrios, pinturas, tintas de impresión, tintes, barnices y/o barnices en polvo.

La misión en que se basa la invención se resuelve además al proporcionar un objeto, en donde el objeto presenta al menos un pigmento de efecto, absorbente, según la invención.

Los sustratos en forma de laminilla no metálicos que han de ser revestidos pueden seleccionarse del grupo constituido por laminillas de mica naturales, laminillas de mica sintéticas, mica de hierro, laminillas de vidrio, laminillas de óxido de hierro, laminillas de SiO_2, laminillas de Al_2O_3, laminillas de caolín, laminillas de talco y laminillas de oxicloruro de bismuto. Según la invención, los pigmentos de efecto absorbentes también pueden basarse en mezclas de los sustratos en forma de laminilla no metálicos arriba señalados. Los sustratos en forma de laminilla no metálicos arriba mencionados pueden presentar también una o varias capas a base de, o con, al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de alta y/o baja refringencia. Así, también se pueden utilizar como sustratos pigmentos de brillo perlado o pigmentos de interferencia, con revestimiento simple o múltiple. Según una forma de realización preferida, los sustratos a utilizar según la invención son sustratos en forma de laminilla no metálicos, sin revestir.

Preferiblemente, los sustratos en forma de laminilla no metálicos se seleccionan del grupo constituido por laminillas de mica naturales, laminillas de mica sintéticas, laminillas de vidrio, laminillas de SiO_2, laminillas de Al_2O_3 y sus mezclas. De manera especialmente preferible, los sustratos en forma de laminilla no metálicos se seleccionan del grupo constituido por laminillas de mica naturales, laminillas de mica sintéticas, laminillas de vidrio y sus mezclas. Como sustratos en forma de laminilla no metálicos se prefieren muy especialmente laminillas de mica sintéticas y/o laminillas de vidrio y sus mezclas. En especial, como sustrato en forma de laminilla no metálico se prefieren laminillas de vidrio.

En cuanto a su composición, las laminillas de vidrio que se pueden utilizar como sustrato pueden consistir en vidrio de silicato, como vidrio de sosa y cal, vidrio de cristal de plomo, vidrio E, vidrio A, vidrio C, vidrio ECR, vidrio Duran, vidrio de ventanas, vidrio de laboratorio, vidrio de aluminosilicato o vidrio de borosilicato. Preferiblemente, las laminillas de vidrio presentan una composición de acuerdo con la enseñanza del documento EP 1 980 594 B1, en especial de acuerdo con la reivindicación principal del mismo, de manera especialmente preferible de acuerdo con la enseñanza del documento EP 1 829 833 B1 o del documento EP 2 042 474 B1, en especial de acuerdo con la respectiva reivindicación principal. La preparación de las laminillas de vidrio que se pueden utilizar como sustrato se lleva a cabo preferiblemente según el procedimiento descrito en el documento EP 289 240 B1.

En otra forma de realización, se pueden colorear de manera específica las laminillas de vidrio durante su preparación mediante la adición de al menos un colorante inorgánico. Son colorantes adecuados aquellos que no se descomponen a la correspondiente temperatura de fusión de la composición de vidrio. Preferiblemente, la proporción de colorante se sitúa en este caso en el intervalo de, en conjunto, 0,1% en peso a 50% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 1% en peso a 35% en peso, y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 5% en peso a 25% en peso, en cada caso referida al peso total de la composición de vidrio. Son colorantes adecuados, en especial, metales nobles elementales como Au, Pd o Pt, los cationes o aniones complejos de los elementos Cu, Cr, Mn, Fe, Ti y/o Co, y mezclas de los colorantes arriba citados.

En otra forma de realización, el índice de refracción de las laminillas de vidrio que se pueden utilizar como sustrato se sitúa en el intervalo de 1,45 a 1,80, preferiblemente en el intervalo de 1,50 a 1,70.

En otra forma de realización, los sustratos en forma de laminilla, en especial laminillas de vidrio, pueden estar envueltos por una capa que comprende o está constituida por óxido de silicio, hidróxido de silicio, oxihidrato de silicio. Por ejemplo, en caso de utilizar laminillas de vidrio, mediante el revestimiento arriba mencionado se puede proteger la superficie del vidrio de alteraciones químicas tales como hinchamiento, lixiviación de componentes del vidrio o disgregación en soluciones de revestimiento ácidas agresivas.

Las laminillas de mica sintéticas que se pueden utilizar como sustrato pueden tener una composición según la reivindicación principal del documento CN 102718229 A o según la reivindicación principal del documento US 2014/0251184 A1. Además, pueden prepararse según las indicaciones del documento EP 0 723 997 A1, páginas 3 a 4.

Las laminillas de mica sintéticas que se pueden utilizar como sustrato son preferiblemente fluoroflogopita de la fórmula $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$, $KMg_2½(Si_4O_{10})F_2$ o $NaMg_2½(Si_4O_{10})F_2$, en especial fluoroflogopita de la fórmula $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ que, según análisis por fluorescencia de rayos X (FRX), comprende preferiblemente los componentes mencionados en la Tabla 1 en forma del respectivo óxido metálico, en los intervalos en ella citados.

Tabla 1: Composiciones preferidas de laminillas de mica sintéticas, según FRX

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

El grosor medio de los sustratos en forma de laminilla no metálicos que han de ser revestidos se sitúa preferiblemente en el intervalo de 50 nm a 5.000 nm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 60 nm a 3.000 nm y manera muy especialmente preferible en el intervalo de 70 nm a 2.000 nm. Por grosor medio se entiende, según la invención, la media aritmética, en tanto no se indique otra cosa.

En una forma de realización, el grosor medio de las laminillas de vidrio como sustrato en forma de laminilla no metálico que ha de ser revestido se sitúa en el intervalo de 750 nm a 1.500 nm, preferiblemente en el intervalo de 850 nm a 1.400 nm y de manera especialmente preferible en el intervalo de 900 nm a 1.300 nm.

Sustratos en forma de laminilla más delgados conducen a un menor grosor total de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención. Así pues, se prefieren como sustrato en forma de laminilla no metálico asimismo laminillas de vidrio cuyo grosor medio se sitúa en el intervalo de 50 nm a 700 nm, más preferiblemente en el intervalo de 101 nm a 600 nm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 160 nm a 500 nm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 200 nm a 400 nm.

En otra forma de realización, el grosor medio de las laminillas de mica naturales o sintéticas como sustrato en forma de laminilla no metálico que ha de ser revestido se sitúa preferiblemente en el intervalo de 80 nm a 1.300 nm, más preferiblemente en el intervalo de 90 nm a 1.000 nm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 99 nm a 800 nm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 200 nm a 600 nm.

Si se revisten sustratos en forma de laminilla no metálicos de un grosor medio por debajo de 50 nm con, por ejemplo, óxidos metálicos de alta refringencia, se obtienen pigmentos extremadamente frágiles que pueden romperse incluso al incorporarlos en el correspondiente medio de aplicación, lo que a su vez da lugar a una considerable reducción del brillo.

Por encima de un grosor medio del sustrato de 5.000 nm, los pigmentos pueden resultar en conjunto demasiado gruesos. Esto viene acompañado de un poder cubriente específico peor, es decir, es menor la superficie cubierta por unidad de peso del pigmento de efecto, absorbente, según la invención. Además, estos pigmentos tan gruesos se orientan en menor medida en planos paralelos a la base en el medio de aplicación. Nuevamente, de una peor orientación resulta un brillo reducido. También desde el punto de vista táctil, los pigmentos de efecto demasiado gruesos en conjunto pueden resultar desfavorables en una aplicación.

En una forma de realización, la desviación típica relativa de la distribución de grosores de los sustratos en forma de laminilla no metálicos es de 15% a 100%, preferiblemente de 17% a 70%, de manera especialmente preferible de 19% a 61% y de manera muy especialmente preferible de 21% a 41%. Aquí, la desviación típica relativa en [%] es el cociente entre la desviación típica calculada y el grosor medio.

El grosor medio del sustrato en forma de laminilla no metálico se determina por medio de una película de barniz endurecida, en la que los pigmentos de efecto absorbentes según la invención están alineados sustancialmente en planos paralelos a la base, según las indicaciones que se dan más adelante en la Sección IIk "Determinación del grosor medio de los sustratos en forma de laminilla no metálicos, del grosor de capa medio de las capas 2 y 3, del grosor de capa medio del revestimiento total, de la altura h_a media de la capa espaciadora y de la altura h_H media de las cavidades". Para ello, se examina con un microscopio electrónico de barrido (MEB) un corte transversal de la película de barniz endurecida, determinándose el grosor del sustrato en forma de laminilla no metálico de al menos 100 pigmentos de efecto, y calculándose estadísticamente la media. Según la invención, con el término "media" se indica siempre la media aritmética, en tanto no se indique otra cosa.

Las imágenes por microscopía electrónica de barrido se obtuvieron de cortes transversales de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, con el microscopio electrónico de barrido Supra 35 (razón social Zeiss).

Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención comprenden opcionalmente una capa 1 que tiene un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o está constituida por óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño. Opcionalmente, la capa 1 puede estar presente al menos parcialmente como capa mixta con una capa directamente adyacente a la capa 1, por ejemplo la capa 2.

Las capas 2 y 3 de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención son, después de la calcinación, en cada caso una capa de alta refringencia cuyo índice de refracción se sitúa en n > 1,8, de manera especialmente preferible en n ≥ 1,9 y de manera muy especialmente preferible en n ≥ 2,1. La elección de los al menos dos iones metálicos distintos en las capas 2 y 3 se realiza según la invención de manera que el o los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos que se forman a partir de ellos en las capas 2 o 3 presentan en cada caso un índice de refracción promediado n > 1,8.

El al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos, preferiblemente seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co, más preferiblemente seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ag, Zn, Cu y Ce, más preferiblemente seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn, Ag, Zr y Ce, de manera especialmente preferible seleccionados del grupo de metales constituido por Fe, Sn, Ag, Zr y Ce y de manera muy especialmente preferible seleccionados del grupo de metales constituido por Zr, Fe y Sn. Según la invención, en este caso la elección de los al menos dos iones metálicos distintos se realiza de manera que los pigmentos de efecto según la invención resultantes sean absorbentes. Se entiende por “pigmentos de efecto absorbentes” en el contexto de esta invención que su coeficiente de cobertura D_q, definido como $D_q = \frac{L^{*25}_{negro}}{L^{*25}_{blanco}}$, se sitúa en ≥ 0,41, preferiblemente en ≥ 0,45, de manera especialmente preferible en ≥ 0,50 y de manera muy especialmente preferible en ≥ 0,55. El coeficiente de cobertura se determina en este caso mediante aplicaciones de barniz sobre cartulinas de cobertura blanco-negro (Byko-Chart 2853, razón social Byk-Gardner) de un barniz nitrocelulósico (Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e, razón social Morton) al que se ha añadido 6% en peso del respectivo pigmento de efecto según la invención, según las indicaciones que se dan más adelante en la Sección IIc "Comparación de coberturas". Aquí, L^{*25}_{negro} y L^{*25}_{blanco} son los valores de luminosidad medidos, bajo un ángulo de medición de 25°, sobre el fondo blanco o negro de las cartulinas de cobertura blanco-negro, preferiblemente con el aparato multiángulo para medida del color BYK-mac de la razón social Byk-Gardner.

Preferiblemente, la proporción de iones metálicos no colorantes, seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Sn, Zr, Ca, Sr, Ba y Zn se sitúa, en conjunto, en ≤ 40% en peso, de manera especialmente preferible la proporción de iones metálicos no colorantes se sitúa en el intervalo de, en conjunto, 0,1% en peso a 35% en peso y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 1% en peso a 24% en peso, y la proporción de iones metálicos colorantes, seleccionados del grupo de metales constituido por Fe, Ti, Sn, Mn, Ni, Sb, Ag, Cu, Ce, Cr y Co se sitúa preferiblemente, en conjunto, en ≥ 4% en peso, de manera especialmente preferible la proporción de iones metálicos colorantes se sitúa en el intervalo de, en conjunto, 5% en peso a 80% en peso y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 20% en peso a 72% en peso, determinada en cada caso mediante FRX, calculada en cada caso como metal elemental y referida en cada caso al peso total del pigmento de efecto, absorbente, según la invención. En este caso, la relación en peso entre iones metálicos no colorantes e iones metálicos colorantes en el pigmento de efecto, absorbente, según la invención se sitúa preferiblemente en < 20, más preferiblemente en < 10, de manera especialmente preferible en < 1 y de manera muy especialmente preferible en < 0,8.

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

Preferiblemente, los al menos dos iones metálicos distintos se encuentran, o bien distribuidos de manera homogénea en las capas 2 y/o 3, o bien formando un gradiente en las mismas. En casos excepcionales, los al menos dos iones metálicos distintos también pueden estar distribuidos de forma no homogénea en las capas 2 y/o 3.

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

Preferiblemente, según la invención, cuando se utilizan los iones metálicos de Ti y Fe en la capa 2 y/o en la capa 3 del pigmento de efecto, absorbente, según la invención calcinado, la fracción que contiene iones de hierro de la capa respectiva está presente como titanato de hierro, preferiblemente como pseudobrookita y/o pseudorrutilo.

En una forma de realización, una de las dos capas 2 o 3 comprende solamente un tipo de ion metálico, preferiblemente seleccionado del grupo de metales constituido por Fe, Ti, Sn y Zr, de manera particularmente preferible constituido por Fe, Ti y Sn. Análogamente, la respectiva otra de las dos capas 3 o 2 presenta al menos dos iones metálicos distintos, preferiblemente seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Sn, Zr y Fe, más preferiblemente constituido por Ti, Sn y Fe.

En una forma de realización preferida, tanto la capa 2 como la capa 3 comprenden al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico a base de, o con, al menos dos iones metálicos seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Sn, Zr y Fe, más preferiblemente constituido por Ti, Sn y Fe.

En otra forma de realización, las capas 2 y 3 interrumpidas por la capa espaciadora son casi idénticas en cuanto a su composición respectiva.

Si los pigmentos de efecto absorbentes según la invención comprenden al menos un ion metálico colorante seleccionado del grupo de metales constituido por Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag y Ce, su proporción, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, se sitúa preferiblemente en ≥ 4% en peso en conjunto, más preferiblemente en el intervalo de, en conjunto, 6% en peso a 85% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 8% en peso a 79% en peso y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 10% en peso a 76% en peso, en cada caso referida al peso total del pigmento de efecto, absorbente.

En una forma de realización preferida, al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos, seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co, estando seleccionado al menos uno de estos dos iones metálicos del grupo de metales constituido por Ti, Sn, Zr y Zn, y situándose la proporción de iones metálicos colorantes, seleccionados del grupo de metales constituido por Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag y Ce, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, preferiblemente en > 4% en peso, en conjunto, referida al peso total del pigmento de efecto, absorbente, según la invención.

En una forma de realización especialmente preferida, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, en donde los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son los metales Ti y Fe, situándose la relación en peso entre Ti y Fe, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, en < 15, preferiblemente en < 10, de manera especialmente preferible en < 5 y de manera muy especialmente preferible en < 1, y situándose la proporción de Fe, determinada mediante FRX y calculada como metal elemental, preferiblemente en > 4% en peso, referida al peso total del pigmento de efecto, absorbente, según la invención.

En otra forma de realización especialmente preferida, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, en donde los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son los metales Fe y Sn, situándose la relación en peso entre Fe y Sn, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, preferiblemente en el intervalo de 1 a 80, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 60, de manera especialmente preferible en el intervalo de 3 a 50 y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 4 a 40, y estando seleccionada la proporción de Sn, determinada mediante FRX y calculada como metal elemental, preferiblemente en el intervalo de 1% en peso a 25% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2% en peso a 19% en peso y de manera especialmente preferible en el intervalo de 4% en peso a 15% en peso, en cada caso referida al peso total del pigmento de efecto, absorbente, según la invención.

En otra forma de realización especialmente preferida, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, en donde los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son los metales Fe y Zr, estando seleccionada la relación en peso entre Fe y Zr, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, en el intervalo de 1 a 75, preferiblemente en el intervalo de 2 a 65, de manera especialmente preferible en el intervalo de 4 a 48 y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 8 a 36, en cada caso referida al peso total del pigmento de efecto, absorbente, según la invención.

Los contenidos de óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se determinan como el respectivo óxido metálico mediante análisis por fluorescencia de rayos X (FRX) y se pueden calcular como el correspondiente metal elemental. Para ello, se incorpora el pigmento de efecto, absorbente, en una pastilla de vidrio de tetraborato de litio, se fija en cubetas para muestras sólidas y se realiza en estas la medición. Como instrumento de medida se utilizó el aparato Advantix ARL, razón social Thermo Scientific.

El grosor de capa medio de la capa 1 es inferior a 10 nm, de manera especialmente preferible inferior a 5 nm y de manera muy especialmente preferible inferior a 3 nm, envolviendo totalmente o no totalmente la capa 1 al sustrato en forma de laminilla no metálico o a un revestimiento opcionalmente presente.

El grosor de capa medio de las capas 2 y 3 de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se sitúa en cada caso en el intervalo de 30 nm a 350 nm, preferiblemente en cada caso en el intervalo de 35 nm a 310 nm, más

preferiblemente en cada caso en el intervalo de 90 nm a 340 nm, de manera especialmente preferible en cada caso en el intervalo de 40 nm a 280 nm y de manera muy especialmente preferible en cada caso en el intervalo de 50 nm a 210 nm.

En una forma de realización preferida, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3 es casi igual. Por "grosores de capa medios casi iguales" se entiende según la invención que el cociente entre el grosor de capa medio de la capa 2 y el grosor de capa medio de la capa 3 se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1,8, más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 1,6, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,8 a 1,4 y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,9 a 1,2.

En otra forma de realización, para composiciones materialmente diferentes de las capas 2 y 3, su correspondiente grosor de capa óptico es aproximadamente igual, pudiendo cumplir, o no, el grosor de capa óptico de las capas 2 y 3 la conocida regla de lambda/4. El grosor de capa óptico se define como el producto del índice de refracción por el grosor de capa medio de la capa respectiva.

El grosor de capa medio del revestimiento total de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se sitúa preferiblemente en ≤ 800 nm. Preferiblemente, el grosor de capa medio del revestimiento total se sitúa en el intervalo de 45 nm a 650 nm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 65 nm a 530 nm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 80 nm a 380 nm.

Se entiende por revestimiento total el revestimiento completo que, partiendo de la superficie del sustrato, se extiende perpendicularmente desde este en una dirección.

En una forma de realización, la desviación típica relativa de la distribución de grosores de capa de las capas 2 y 3 es de 2% a 74%, preferiblemente de 3% a 63%, de manera especialmente preferible de 4% a 57% y de manera muy especialmente preferible de 5% a 49%, y la de la distribución de grosores de capa del revestimiento total es de 0,3% a 31%, preferiblemente de 1% a 27%, de manera especialmente preferible de 1,2% a 24% y de manera muy especialmente preferible de 1,9% a 22%. Aquí, la desviación típica relativa en [%] es el cociente entre la desviación típica calculada y el grosor medio.

Preferiblemente, la capa espaciadora entre las capas 2 y 3 está dispuesta de manera esencialmente paralela a la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico. Por "esencialmente paralela" se entiende en el contexto de esta invención que, en una imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica de barrido, una recta de regresión trazada a través de una capa espaciadora presenta una pendiente preferiblemente próxima a cero con respecto a una recta de regresión trazada sobre la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico.

La posición de la capa espaciadora dentro del revestimiento total puede variar. Por ejemplo, si los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 son casi idénticos, la capa espaciadora se sitúa, con respecto al revestimiento total, preferiblemente constituido por la capa opcional 1 y las capas 2 y 3, aproximadamente en el centro del revestimiento total, ya que la capa opcional 1 es preferiblemente extremadamente delgada, de manera especialmente preferible con un grosor de solamente algunas capas atómicas. Preferiblemente, la capa espaciadora está dispuesta, con respecto al revestimiento total, entre el primer sexto y el sexto sexto del revestimiento total. Aquí se designa como primer sexto la parte del revestimiento total que mira al sustrato en forma de laminilla no metálico, y como sexto sexto la parte que se aleja del sustrato en forma de laminilla no metálico (Figura 7).

Preferiblemente, la capa espaciadora formada entre las capas 2 y 3 presenta conexiones, que también se pueden denominar distanciadores, que por un lado conectan entre sí las capas lindantes a ambos lados de la capa espaciadora y, por otro lado, mantienen la distancia entre las mismas. Como se aprecia en las imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido, estas conexiones o distanciadores, por ejemplo en forma de barrotes o columnas, pueden estar dispuestas formando un ángulo de aproximadamente 90°, por ejemplo de 80° a 100°, con respecto a la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico. No obstante, también pueden asumir cualquier otro ángulo entre 5° y 175°. Los distanciadores, en particular los barrotes, preferiblemente los ejes longitudinales de los distanciadores, preferiblemente barrotes, están dispuestos preferiblemente con un ángulo en el intervalo de 15° a 150° y de manera especialmente preferible con un ángulo en el intervalo de 35° a 135°, en cada caso con respecto a la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico. Para la determinación del ángulo, el plano del sustrato forma la primera arista. Uno de los lados externos del barrote respectivo en cuestión forma la segunda arista. Partiendo del vértice angular de las dos aristas se determina el ángulo abarcado, considerándose, en la vista superior de la imagen de corte transversal tomada por microscopía electrónica de barrido, que 0° se encuentra a la izquierda y 180° a la derecha en el plano del sustrato.

Las conexiones o distanciadores pueden adoptar distintas formas geométricas y preferiblemente están distribuidas de manera uniforme en toda la capa espaciadora. Por ejemplo, las conexiones o distanciadores pueden estar presentes en forma de red, de rejilla, de escalera, de esponja o de panal. En parte, también es posible identificar elementos estructurales que son similares a los de un cristal fotónico o fotónico inverso, como es conocido, por ejemplo, a partir de los documentos EP 2 371 908 A2, EP 1 546 063 A1 o EP 1 121 334 A1.

Las conexiones o distanciadores comprenden al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico. En una forma de realización preferida, las conexiones o distanciadores comprenden una composición materialmente

idéntica a la de las capas situadas a ambos lados de la capa espaciadora. Como alternativa, dentro de las conexiones o distanciadores también puede estar formado un gradiente entre los distintos óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos.

En una forma de realización preferida, las conexiones o distanciadores comprenden un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden, o son, al menos dos iones metálicos seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co, más preferiblemente del grupo constituido por Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ag, Zn, Cu y Ce, de manera especialmente preferible del grupo constituido por Ti, Fe, Sn, Zr, Ag y Ce y de manera muy especialmente preferible del grupo constituido por Ti, Fe y Sn.

Los inventores suponen que las conexiones o distanciadores también pueden originar una estabilización mecánica de las capas adyacentes y, por lo tanto, del pigmento de efecto, absorbente, según la invención. Presumiblemente, debido al número de conexiones o distanciadores, los ángulos y formas geométricas de distinto tipo que las conexiones o distanciadores pueden asumir dentro de la capa espaciadora, y su distribución superficial preferiblemente uniforme dentro de la capa espaciadora, se forma un pigmento de efecto, mecánicamente muy estable. La adherencia entre el revestimiento total y el sustrato en forma de laminilla no metálico es, en el caso de los pigmentos de efecto absorbentes de la invención, muy buena. Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención resisten sin daños detectables incluso condiciones de cizallamiento extremas, como las que se producen en la denominada prueba del mezclador Waring. La prueba del mezclador Waring se describe más adelante en la Sección IIf "Prueba del mezclador Waring".

Además de su sorprendentemente buena estabilidad mecánica, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención cuentan con una excelente resistencia frente a agentes químicos, como se explica de acuerdo con las explicaciones que se ofrecen más adelante en la Sección IIg "Determinación de la resistencia a agentes químicos".

La capa espaciadora de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención tiene preferiblemente una altura h_a media en el intervalo de 5 nm a 120 nm, más preferiblemente en el intervalo de 9 nm a 95 nm, más preferiblemente en el intervalo de 16 nm a 76 nm, más preferiblemente en el intervalo de 21 nm a 69 nm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 22 nm a 62 nm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 26 nm a 56 nm (Figura 6).

Para determinar la altura h_a media de la capa espaciadora, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3 y el grosor de capa medio del revestimiento total, se tomaron como línea de referencia, en cada caso, la superficie superior y la inferior del sustrato haciendo uso de imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Con "superficie superior e inferior del sustrato" se designa en cada caso, en la imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica, el lado de mayor longitud del sustrato no metálico en forma de laminilla. En la imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica, la línea de referencia se traza a lo largo de la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla. Las imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica micrografías electrónicas de barrido se examinaron con ayuda del *software* de procesamiento de imágenes AxioVision 4.6.3 (razón social Zeiss). Con un ángulo de 90° con respecto a estas dos líneas de referencia se dibujan tantas líneas paralelas, a distancias de 50 nm, que sobre el pigmento de efecto que se muestra en la imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica queda trazada una cuadrícula (Figura 4). Preferiblemente, el aumento de la imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica es de al menos 50.000 veces, referido al formato Polaroid 545 (102 mm x 127 mm (4 pulgadas x 5 pulgadas)). Partiendo de la correspondiente línea de referencia del sustrato no metálico en forma de laminilla se miden manualmente, en dirección hacia la capa 3, la externa en cada caso, los puntos de intersección entre las líneas paralelas dispuestas perpendicularmente a la línea de referencia respectiva y las superficies límite respectivas entre la capa opcional 1 y la capa 2, entre la capa 2 y la capa espaciadora, entre la capa espaciadora y la capa 3 y entre la capa 3 y el entorno u otra posible capa aplicada. En este caso, puede suceder que una de las líneas dibujadas a una distancia de 50 nm coincida directamente sobre un punto de conexión o un distanciador. En este caso solamente se registra el correspondiente punto de intersección de la línea con la superficie límite entre la capa 3 y el entorno u otra posible capa aplicada.

A partir de estos valores medidos se obtienen por sustracción los grosores de capa de las capas 2 y 3, el grosor de capa del revestimiento total y la altura h_a de la capa espaciadora. El grosor de capa de la capa 2 resulta de la diferencia entre los respectivos puntos de intersección medidos en las correspondientes superficies límite entre la capa 2 y la capa espaciadora y, o bien entre la capa opcional 1 y la capa 2, o bien entre la línea de referencia y la capa 2. El grosor de capa de la capa 3 resulta de la diferencia entre los respectivos puntos de intersección medidos entre la capa 3 y el entorno u otra posible capa aplicada, y entre la capa espaciadora y la capa 3. El grosor de capa del revestimiento total resulta de la diferencia entre los respectivos puntos de intersección entre la capa 3 y el entorno u otra posible capa aplicada y la correspondiente línea de referencia. La altura h_a de la capa espaciadora resulta de la diferencia entre los respectivos puntos de intersección medidos entre la capa espaciadora y la capa 3 y entre la capa 2 y la capa espaciadora.

A partir de los valores individuales de los grosores de capa y de la altura h_a, determinados de este modo, se calculan las respectivas medias aritméticas con el fin de determinar los valores de los grosores de capa medios, o de la altura

h_a media, mencionados más arriba. Para conseguir una estadística con valor informativo, se realizan las mediciones descritas en lo que antecede en al menos 100 de las líneas paralelas dispuestas perpendicularmente a las líneas de referencia.

La altura h_m designa el centro de la capa espaciadora. Resulta de sumar el grosor de capa de la capa opcional 1, el de la capa 2 y la mitad de la altura h_a de la capa espaciadora. La altura relativa h_{Rma} del centro de la capa espaciadora se obtiene de la relación entre h_{ma} y el grosor de capa del revestimiento total. La desviación típica σh_{Rma} de la altura relativa se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,2% a 18%, más preferiblemente en el intervalo de 0,3% a 15%, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,4% a 11% y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,5% a 8%. La desviación típica σh_{Rma} de la altura relativa es una medida del hecho de que la capa espaciadora está dispuesta dentro del revestimiento total en una posición definida, en paralelo a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla.

Si los pigmentos de efecto absorbentes según la invención presentan al menos una capa espaciadora adicional, también se determina por el método descrito en lo que antecede su altura h_{ma} y la altura relativa h_{Rma} del centro de la al menos una capa espaciadora adicional, haciendo uso de imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Los valores dados anteriormente para la desviación típica σh_{Rma} de la altura relativa son análogamente válidos para capas espaciadoras adicionales.

El experto en la materia sabe que, por ejemplo, los pigmentos de brillo perlado revestidos con dióxido de titanio presentan poros en el revestimiento que están distribuidos estadísticamente en el revestimiento total (Figura 5). Estos pigmentos de brillo perlado no presentan ninguna capa espaciadora. Por el contrario, la capa espaciadora y las cavidades que se encuentran dentro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención no están distribuidos estadísticamente en el revestimiento total, sino que están dispuestas dentro del revestimiento total de manera paralela a la superficie del sustrato no metálico en forma de laminilla.

También se han determinado, haciendo uso asimismo de imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido de acuerdo con el método descrito más arriba, las distancias entre los puntos medios de los poros distribuidos estadísticamente y la superficie del sustrato. Para ello se dibujaron, con un ángulo de 90° respecto a la línea de referencia superior y la inferior, que corresponden a las dos superficies del sustrato en forma de laminilla, tantas líneas paralelas, a distancias de 50 nm, que sobre el pigmento de brillo perlado, sin capa espaciadora, que se muestra en la imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica queda trazada una cuadrícula. Si una de las líneas paralelas coincidía sobre uno o varios poros, se determinó la altura de los mismos, el punto central de los mismos y la distancia entre el punto central del poro o de los puntos centrales de los poros y la superficie del sustrato. De la distribución estadística de los puntos centrales de los poros se puede deducir igualmente una distribución típica. En pigmentos de brillo perlado del estado de la técnica, es decir, en el caso de pigmentos de brillo perlado sin capa espaciadora, la desviación típica de las distancias entre los puntos centrales de los poros estadísticamente distribuidos y la superficie del sustrato se sitúa en > 20%. La desviación típica de las distancias entre los puntos centrales de los poros estadísticamente distribuidos y la superficie del sustrato se diferencia así claramente en su valor de la desviación típica de la altura relativa del centro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención. Por tanto, se puede contraponer la desviación típica de las distancias entre los puntos centrales de los poros y la superficie del sustrato, en pigmentos de brillo perlado sin capa espaciadora, a la desviación típica de la altura relativa del centro de la capa espaciadora en pigmentos de efecto absorbentes según la invención.

Además, con la ayuda de las líneas arriba descritas, que se trazan a distancias de 50 nm en una imagen de microscopía electrónica de barrido, se determina el número de conexiones o distanciadores por micrómetro, así como la densidad numérica de barrotes, definida como la cifra porcentual de conexiones o distanciadores por número de líneas.

Si los pigmentos de efecto absorbentes según la invención presentan más de una capa espaciadora dentro del revestimiento total, se traspone análogamente el método que se acaba de describir para medir las capas individuales y las capas espaciadoras.

En una forma de realización, la desviación típica relativa de la distribución de alturas de la capa espaciadora es de 4% a 75%, preferiblemente de 7% a 69%, de manera especialmente preferible de 9% a 63% y de manera muy especialmente preferible de 13% a 60%. Aquí, la desviación típica relativa en [%] de la distribución de alturas es el cociente entre la desviación típica calculada y la altura media.

En una forma de realización preferida, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención presentan, dentro de la al menos una capa espaciadora, un número de conexiones o distanciadores por micrómetro en el intervalo de 0 a 11, más preferiblemente en el intervalo de 0 a 9, de manera especialmente preferible en el intervalo de 1 a 7 y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 1 a 3.

En una forma de realización preferida, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención presentan, dentro de la al menos una capa espaciadora, una densidad numérica de barrotes, definida como la cifra porcentual de conexiones o distanciadores por número de líneas, de < 85%, preferiblemente en el intervalo de 1% a 75%, de

manera especialmente preferible en el intervalo de 1% a 63% y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 1% a 49%. Por encima de una densidad numérica de barrotes de 85% ya no se habla de capa espaciadora en el sentido de esta invención, ya que la alta proporción de conexiones o distanciadores da lugar entonces a un revestimiento ampliamente continuo.

En otra forma de realización preferida, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención comprenden al menos una capa espaciadora dispuesta de manera esencialmente paralela a la superficie de la capa de sustrato en forma de laminilla no metálico, en donde la al menos una capa espaciadora presenta en cada caso una altura h_a media en el intervalo de 19 nm a 83 nm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 27 nm a 66 nm y de manera especialmente preferible en el intervalo de 33 nm a 57 nm.

En una forma de realización especialmente preferida, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención presentan al menos una capa espaciadora de altura h_a media en el intervalo de 16 nm a 79 nm, preferiblemente en el intervalo de 21 nm a 66 nm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 23 nm a 57 nm, en donde, dentro de la al menos una capa espaciadora, el número de conexiones o distanciadores por micrómetro se selecciona del intervalo de 0 a 8, preferiblemente del intervalo de 0 a 6, de manera especialmente preferible del intervalo de 1 a 5 y de manera muy especialmente preferible del intervalo de 1 a 4.

Además de las conexiones o distanciadores descritas más arriba, la capa espaciadora comprende cavidades. Estas cavidades están limitadas espacialmente por las capas 2 y 3, así como por las conexiones o distanciadores.

Un microanálisis de rayos X por dispersión de energía (análisis DEX) de estas cavidades no aporta ninguna indicación de materia sólida o líquida, por lo que los inventores, con los métodos analíticos disponibles en el momento actual, asumen que las cavidades dentro de la capa espaciadora comprenden un gas, presumiblemente aire. Por el contrario, las conexiones o distanciadores comprenden al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, como se ha expuesto más arriba.

Las cavidades dentro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención pueden alcanzar una altura h_H media en el intervalo de 2 nm a 119 nm, preferiblemente en el intervalo de 6 nm a 105 nm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 11 nm a 85 nm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 18 nm a 53 nm. Por altura h_H se entiende la máxima distancia entre el límite situado más abajo y el situado más arriba de la cavidad. Se determina mediante el método descrito más arriba para la altura h_a, trazando en imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido líneas paralelas, a distancias de 50 nm, con un ángulo de 90° respecto a la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico. La diferencia entre los dos puntos de intersección de estas líneas con el límite superior y el inferior de la cavidad representa la altura h_H. También en este caso, para conseguir una estadística con valor informativo se realizan las mediciones descritas en lo que antecede en al menos 100 líneas. Por ello, la altura h_a media representa un valor máximo para la altura h_H media. Por otra parte, dentro de la capa espaciadora pueden existir también varias cavidades superpuestas.

La altura h_a media de la capa espaciadora y la altura h_H media de las cavidades se determinan por medio de una película de barniz endurecida, en la que los pigmentos de efecto absorbentes según la invención están alineados sustancialmente en planos paralelos a la base, según las indicaciones de la Sección IIk "Determinación del grosor medio de los sustratos en forma de laminilla no metálicos, del grosor de capa medio de las capas 2 y 3, del grosor de capa medio del revestimiento total, de la altura h_a media de la capa espaciadora y de la altura h_H media de las cavidades". Para ello, se examina con un microscopio electrónico de barrido (MEB) un corte transversal de la película de barniz endurecida, como se ha descrito más arriba para h_a. Como alternativa a estos cortes transversales, se pueden seccionar los pigmentos de efecto absorbentes según la invención utilizando el método FIB (FIB = haz de iones enfocado, por sus siglas en inglés). Para ello, mediante una óptica de iones se enfoca en un punto un fino haz de iones (por ejemplo, galio, xenón, neón o helio) muy acelerados y se hace pasar línea por línea sobre la superficie del pigmento de efecto que ha de procesarse. Al impactar sobre la superficie del pigmento de efecto, los iones liberan una gran parte de su energía y destruyen el revestimiento en ese punto, lo que da lugar a la erosión del material en líneas. También haciendo uso de las imágenes obtenidas después por microscopía electrónica de barrido se pueden determinar, por el procedimiento descrito más arriba, la altura h_a media, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3 y el grosor de capa medio del revestimiento total. El grosor medio del sustrato en forma de laminilla no metálico también se puede determinar haciendo uso de imágenes de microscopía electrónica de barrido de los pigmentos de efecto seccionados mediante el método FIB.

En otra forma de realización, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención comprenden dentro de la capa espaciadora, distribuidos en el pigmento de efecto en su conjunto y medidos haciendo uso de imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido, una fracción de superficie por cavidades en el intervalo de 51% a 99%, preferiblemente en el intervalo de 63% a 96%, de manera especialmente preferible en el intervalo de 76% a 95% y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 84% a 94%, y una fracción superficial de conexiones o distanciadores en el intervalo de 3% a 49%, preferiblemente en el intervalo de 4% a 37%, de manera especialmente preferible en el intervalo de 5% a 24% y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 6% a 16%.

Se prefiere además que, en la capa espaciadora, el volumen total ocupado por las conexiones o distanciadores sea

menor que el volumen total ocupado por las cavidades. Preferiblemente, en la capa espaciadora el volumen total ocupado por las conexiones o distanciadores es inferior a 50% en volumen, más preferiblemente inferior a 30% en volumen, de manera especialmente preferible inferior a 20% en volumen y de manera muy especialmente preferible inferior a 10% en volumen del volumen total ocupado por las cavidades.

En los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, las cavidades que se encuentran dentro de la capa espaciadora son expresamente deseados, a diferencia de los poros de la enseñanza del documento EP 1 422 268 A2. Según el documento EP 1 422 268 A2, para obtener pigmentos de gran cromatismo y gran brillantez se necesita un revestimiento con pequeña porosidad y poros del menor tamaño posible. Los pigmentos según el documento EP 1 422 268 A2 no presentan ninguna capa espaciadora. Según la invención, las cavidades que no están distribuidas arbitrariamente por todo el revestimiento, sino que se encuentran de manera sustancialmente paralela a la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico dentro de la capa espaciadora, no ejercen ningún efecto negativo sobre las propiedades ópticas de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención. Al contrario, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se caracterizan, en comparación con los pigmentos revestidos con una sola capa, por un mayor brillo y un mayor cromatismo, presuponiendo evidentemente el mismo sustrato en forma de laminilla no metálico, el mismo tamaño de partícula y un primer revestimiento idéntico. Con ello se pueden obtener, dependiendo del grosor del revestimiento y del tipo de revestimiento, distintos colores de interferencia y/o distintos colores de absorción.

El mayor brillo y el mayor cromatismo se pueden explicar por la diferencia máxima en el índice de refracción entre la capa espaciadora y las capas adyacentes a la misma, lo que, según la ley de Fresnel, conduce en cada caso a una reflexión máxima de la luz en estas superficies límite. Para las cavidades se asume en este caso el índice de refracción del aire de aproximadamente 1. Un rayo luminoso que incide en la capa espaciadora se refleja parcialmente en sus superficies límite, dependiendo la correspondiente intensidad de la reflexión, según la ley de Fresnel, de la diferencia entre los índices de refracción de las capas adyacentes con respecto a la capa espaciadora. Puesto que en cada superficie límite individual se produce una reflexión parcial de este tipo, también la reflexión total aumenta con el número de superficies límite. Por ello, en el caso de los pigmentos de efecto según la invención un rayo luminoso se refleja parcialmente varias veces, lo que origina un brillo claramente más fuerte y una mayor intensidad del color de interferencia en comparación con los pigmentos convencionales con revestimiento sencillo. Si las cavidades están distribuidas estadísticamente en todo el revestimiento, es decir, no esencialmente de manera paralela al sustrato en forma de laminilla no metálico, la longitud del camino óptico varía dentro de todo el revestimiento. Esto trae como consecuencia que no se satisfacen suficientemente las condiciones de interferencia y, por lo tanto, no se produce ningún refuerzo ni extinción.

El brillo de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se determina haciendo uso de cartulinas de cobertura blanco-negro con ayuda de un aparato medidor del brillo Micro-Tri-Gloss, razón social Byk-Gardner, de acuerdo con las explicaciones que se dan más adelante en la Sección IId "Mediciones de brillo". El cromatismo de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se determina igualmente haciendo uso de cartulinas de cobertura blanco-negro con el aparato multiángulo para medida del color BYK-mac (razón social Byk-Gardner), de acuerdo con las explicaciones que se dan más adelante en la Sección IIb "Mediciones de color dependientes del ángulo". Otros efectos ópticos como el centelleo y la granulosidad se determinan de acuerdo con las explicaciones que se dan más adelante en la Sección IIe "Mediciones de efecto".

En una forma de realización, los pigmentos absorbentes de efecto según la invención comprenden, además de las capas 1, 2 y 3 descritas en lo que antecede, otras capas de alta y/o baja refringencia que, observadas desde el sustrato en forma de laminilla no metálico, pueden estar dispuestas por debajo o por encima de las capas 2 y 3. Estas capas adicionales pueden comprender óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, oxihidratos metálicos, en donde los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, oxihidratos metálicos comprenden o son al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co, preferiblemente seleccionado del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn, Zr, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y de manera especialmente preferible seleccionado del grupo de metales constituido por Ti, Fe y Sn. Además, estas capas adicionales pueden comprender metales semitransparentes seleccionados del grupo constituido por Ag, Al, Cr, Ni, Au, Pt, Pd, Cu, Zn y Ti, preferiblemente seleccionados del grupo constituido por Ag, Au y Cu, y en cada caso sus aleaciones y/o mezclas de los mismos. Según la invención, las capas adicionales se seleccionan de manera que la proporción de iones metálicos colorantes, seleccionados del grupo de metales constituido por Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag y Ce, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, se sitúa preferiblemente en > 4% en peso en conjunto, más preferiblemente en el intervalo de, en conjunto, 5% en peso a 82% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 7% en peso a 72% en peso y de manera muy particularmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 10% a 68% en peso, en cada caso referida al peso total del pigmento de efecto absorbente. Además, la proporción del al menos un metal semitransparente, determinada mediante FRX, se sitúa preferiblemente en ≥ 1% en peso en conjunto, de manera particularmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 2% en peso a 20% en peso y de manera muy particularmente preferible en el intervalo de, en conjunto, 3% en peso a 12% en peso, en cada caso referida al peso total del pigmento de efecto absorbente. Si los pigmentos de efecto absorbentes según la invención comprenden, independientemente de que sea en el sustrato en forma de laminilla no metálico o en el revestimiento, al menos un ion metálico colorante y al menos un metal semitransparente, su proporción se sitúa preferiblemente en ≥ 5% en peso en conjunto, referida al peso total del pigmento de efecto absorbente.

En una forma de realización, cada una de las capas de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención puede estar dotada de un dopaje, en donde el dopaje puede comprender óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, y los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos comprenden o son al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Al, Ce, Zr o Sn, preferiblemente Al, Zr o Sn. La proporción de dopaje se sitúa, preferiblemente, en ≤ 1% en peso en conjunto, de manera especialmente preferible en ≤ 0,5% en peso en conjunto y de manera muy especialmente preferible en ≤ 0,2% en peso en conjunto, en cada caso referida al peso total de los pigmentos de efecto absorbentes.

En otra forma de realización, el revestimiento total de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención puede comprender, además de la capa espaciadora entre las capas 2 y 3, al menos una capa espaciadora adicional, que también está dispuesta sustancialmente de manera paralela a la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico. Preferiblemente, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención no presentan más de cuatro capas espaciadoras dentro del revestimiento total, ya que entonces su calidad óptica disminuye. Según la invención, incluso si el pigmento de efecto, absorbente, según la invención comprende más de una capa espaciadora, no se encuentra ninguna capa espaciadora, en lo que se refiere al revestimiento total, ni en el primer sexto ni en el sexto sexto del revestimiento total.

Los pigmentos de efecto absorbentes de la invención pueden presentar cualquier tamaño medio D_{50} de partícula. Los valores D_{50} de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se sitúan preferiblemente en el intervalo de 3 µm a 350 µm. Preferiblemente, los valores D_{50} de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se sitúan en el intervalo de 4 µm a 211 µm, más preferiblemente en el intervalo de 6 µm a 147 µm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 7 µm a 99 µm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 8 µm a 56 µm. De manera extremadamente preferible, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención presentan un valor D_{50} en el intervalo de 3 a 15 µm o en el intervalo de 10 a 35 µm o en el intervalo de 25 a 45 µm o en el intervalo de 30 a 65 µm o en el intervalo de 40 a 140 µm o en el intervalo de 135 a 250 µm.

Los valores D_{10} de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención comprenden preferiblemente un intervalo de 1 a 120 µm. De manera especialmente preferible, los valores D_{10} de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se sitúan en el intervalo de 1 µm a 5 µm o en el intervalo de 5 µm a 25 µm o en el intervalo de 10 µm a 30 µm o en el intervalo de 20 µm a 45 o en el intervalo de 25 µm a 65 µm o en el intervalo de 75 a 110 µm.

Los valores D_{90} de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención comprenden preferiblemente un intervalo de 6 a 500 µm. De manera especialmente preferible, los valores D_{90} de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se sitúan en el intervalo de 8 µm a 250 µm o en el intervalo de 10 µm a 150 µm o en el intervalo de 40 µm a 70 µm o en el intervalo de 68 µm a 110 µm o en el intervalo de 120 µm a 180 µm o en el intervalo de 400 a 490 µm.

El valor D_{10}, D_{50} o D_{90} de la distribución de frecuencias acumuladas de la función de distribución de tamaños promediada en volumen, como se obtiene mediante métodos de difracción de láser, indica que respectivamente 10%, 50% y 90% de los pigmentos de efecto medidos, presentan un diámetro promediado en volumen que es igual o inferior al valor indicado en cada caso. Aquí, la curva de distribución de tamaños de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se determina con el dispositivo Mastersizer 2000 de la razón social Malvern, según las indicaciones del fabricante. La evaluación de las señales de luz dispersada se lleva a cabo de acuerdo con la teoría de Fraunhofer, que también incluye el comportamiento refractivo y de absorción de las partículas.

En una forma de realización preferida, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención tienen una amplitud ΔD, definida como $\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$, en el intervalo de 0,7 a 2,0, preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 1,5, más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 1,3, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,8 a 1,2 y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,85 a 1,1. Las ventajas, en términos de pureza de color y/o brillo, de una clasificación de tamaños estrecha para los pigmentos de efecto resultantes se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2 217 664 A1, EP 2 346 950 A1, EP 2 356 181 A1, EP 2 346 949 A1, EP 2 367 889 A1.

Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se pueden preparar como sigue:

- suspensión de los sustratos en forma de laminilla no metálicos en agua a una temperatura en el intervalo de 50 a 100ºC,

- aplicación opcional de una capa no calcinada que comprende o consiste en óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, mediante la adición de una sal de estaño soluble en agua con adición simultánea de una lejía mineral,

- aplicación secuencial de tres capas no calcinadas A, B y C en forma de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/o oxihidratos metálicos mediante la adición secuencial de tres sales metálicas solubles en agua, en cada caso con adición simultánea de lejía mineral, en donde la segunda sal metálica soluble en agua –para producir la capa B– es diferente, en cuanto al ion metálico, de las otras dos sales metálicas solubles en agua para producir la capa A o la capa C,

- separación, con respecto a la o las soluciones de revestimiento, de los sustratos revestidos, lavado opcional y/o secado opcionalmente de los sustratos revestidos,

- calcinación de los sustratos revestidos, a temperaturas en el intervalo de 600ºC a 1.100ºC, preferiblemente en el intervalo de 625ºC a 930ºC y de manera especialmente preferible en el intervalo de 750ºC a 890ºC, con obtención de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención que comprenden al menos una capa espaciadora.

En una forma de realización preferida, los pigmentos de efecto absorbentes de la invención se preparan por el procedimiento precedente.

La aplicación, preferiblemente deposición, de los correspondientes óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos se realiza preferiblemente a un pH constante en el intervalo de pH 1,4 a 10,0, dependiendo de la sal metálica.

Por supuesto, además de los al menos tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados, preferiblemente depositados, de manera secuencial, se pueden aplicar, antes y/o a continuación, otros óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, de manera que por debajo o por encima de la capa 2/capa espaciadora/capa 3 pueden estar dispuestas capas adicionales.

Al realizarse la calcinación, sorprendentemente, los iones metálicos presentes en la capa B probablemente se difunden a la capa A y/o la capa C, con formación de óxidos metálicos mixtos y/o hidróxidos metálicos mixtos y/u oxihidratos metálicos y/o mezclas de óxidos metálicos y/o hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos en la capa A y/o la capa C. Debido a la difusión de los iones metálicos desde la capa B a la capa A y/o la capa C, en la calcinación se forman las capas 2 y 3 según la invención, así como la capa espaciadora situada entre ellas, en donde al menos una de las dos capas 2 y 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos. Por lo tanto, a partir de las tres capas A, B y C originalmente depositadas en sucesión resultan en la calcinación las capas 2 y 3, así como la capa espaciadora situada entre ellas, en donde al menos una de las dos capas 2 y 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos.

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

En una forma de realización preferida, el primero y el tercero de los tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados, preferiblemente depositados, de manera secuencial comprenden al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Fe, Ti y Sn. El primer y el tercer óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico generan, una vez aplicados, la capa A o capa C. El segundo de los tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados, preferiblemente depositados, de manera secuencial genera la capa B y comprende al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Fe, Sn, Zr y Ce, que es distinto de los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos depositados para generar la capa A y la capa C. En la capa A y C los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados, preferiblemente depositados, pueden ser iguales o distintos entre sí en cuanto al ion o los iones metálicos.

Como alternativa, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se pueden preparar como sigue:

- suspensión de los sustratos en forma de laminilla no metálicos, con revestimiento sencillo o múltiple, calcinados, en agua a una temperatura en el intervalo de 50 a 100ºC,

- aplicación secuencial de dos capas no calcinadas B y C en forma de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/o oxihidratos metálicos mediante la adición secuencial de dos sales metálicas solubles en agua, en cada caso con adición simultánea de lejía mineral, en donde la primera sal metálica soluble en agua –para producir la capa B– es diferente, en cuanto al ion metálico, de la otra sal metálica soluble en agua para producir la capa C y/o la capa inmediatamente adyacente a la capa B en dirección hacia el sustrato,

- separación, con respecto a la o las soluciones de revestimiento, de los sustratos revestidos, lavado opcional y/o secado opcionalmente de los sustratos revestidos,

- calcinación de los sustratos revestidos, a temperaturas en el intervalo de 600ºC a 1.100ºC, preferiblemente en el intervalo de 625ºC a 930ºC y de manera especialmente preferible en el intervalo de 750ºC a 890ºC, con obtención de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención que comprenden al menos una capa espaciadora.

La aplicación, preferiblemente deposición, de los respectivos óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos también se realiza aquí preferiblemente a un pH constante en el intervalo de pH 1,4 a 10,0, dependiendo de la sal metálica.

Se presume que, en la calcinación, los iones metálicos presentes en la capa B se difunden al menos a la capa C con formación de óxidos metálicos mixtos y/o hidróxidos metálicos mixtos y/u oxihidratos metálicos y/o mezclas de óxidos metálicos y/o hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos en la capa C. Debido a la difusión de los iones

metálicos desde la capa B a la capa C, en la calcinación se forman la capa 3 según la invención y la capa espaciadora. Por lo tanto, a partir de las dos capas B y C originalmente depositadas en sucesión, se originan en la calcinación la capa 3 y la capa espaciadora, en donde al menos la capa 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos. Aquí la capa 2 ya está presente. Se designa como capa 2 la capa más externa del sustrato en forma de laminilla no metálico, con revestimiento sencillo o múltiple, calcinado, empleado como material de partida.

En una forma de realización especialmente preferida, los dos o tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados, preferiblemente depositados, de manera secuencial para generar las capas B y C o A, B y C, respectivamente, no comprenden ningún ion o iones metálicos seleccionados del grupo de metales constituido por Si, Mg y Al.

En lo que sigue se explican con más detalle explicaciones precedentes, a modo de ejemplo con referencia a diversos revestimientos.

Si, por ejemplo, se añade sucesivamente una sal de titanio(IV) soluble en agua, una sal de hierro(III) soluble en agua y de nuevo una sal de titanio(IV) soluble en agua a una suspensión de un sustrato en forma de laminilla no metálico, opcionalmente revestido, se origina en la calcinación, cuando se observa en corte transversal mediante un MEB, partiendo del sustrato y siguiendo sobre el revestimiento opcional ya presente, una capa 2 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de hierro, una capa espaciadora y una capa 3 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de hierro. Al menos una de las capas que comprenden un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio y/o iones de hierro, contiene un titanato de hierro, preferiblemente pseudobrookita y/o pseudorrutilo. En cuanto a las cantidades empleadas, en este caso también son válidas las explicaciones precedentes relativas a iones metálicos colorantes y no colorantes.

Si, por ejemplo, se añade una sal de titanio(IV) soluble en agua a una suspensión del sustrato en forma de laminilla no metálico, opcionalmente revestido, se calcina después de la deposición de dióxido de titanio, hidróxido de titanio y/u oxihidrato de titanio, se resuspende este producto después de la calcinación y se añaden sucesivamente una sal de hierro(III) soluble en agua y una sal de estaño(IV) soluble en agua, se originan en una nueva calcinación, cuando se observa en corte transversal mediante un MEB, partiendo del sustrato, sobre el revestimiento opcional ya presente y la capa 2 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u óxido metálico, en donde los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico comprenden o son iones de titanio, y a continuación, una capa espaciadora y asimismo una capa 3 que comprende un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde los iones metálicos del óxido metálico, el hidróxido metálico y/o el oxihidrato metálico comprenden o son iones de hierro y/o iones de estaño.

Si los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, además de los al menos dos o tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados, preferiblemente depositados, de manera secuencial, presentan capas que comprenden otros óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, también dentro de las capas adicionales pueden formarse capas espaciadoras adicionales, siempre que se respeten los pasos de procedimiento descritos en lo que antecede, para los al menos dos o tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados, preferiblemente depositados, de manera secuencial.

La calcinación en condiciones reductoras se lleva a cabo preferiblemente en presencia de gas de formación (N_2/H_2).

Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención pueden estar dotados opcionalmente de al menos una capa protectora externa que incrementa adicionalmente la estabilidad frente a las condiciones atmosféricas y/o la estabilidad química y/o reduce adicionalmente la fotoactividad. La resistencia al UV y la estabilidad frente al agua de condensación se determinaron de acuerdo con las explicaciones que siguen en la Sección IIIj "Resistencia al UV" o la Sección IIi "Ensayo de agua de condensación".

La capa protectora opcionalmente presente comprende óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos cuyos iones metálicos se seleccionan del grupo de metales constituido por Si, Ce, Cr, Al, Zr, Zn y sus mezclas, preferiblemente del grupo de los metales Si, Ce, Al, Zr y sus mezclas. En este caso, la proporción de la capa protectora opcionalmente presente se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,1% en peso a 7,0% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,2% en peso a 5,2% en peso y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,3% en peso a 3,1% en peso, en cada caso referida al peso total del pigmento de efecto, absorbente, según la invención. Además, la capa protectora opcionalmente presente puede estar modificada superficialmente, por ejemplo mediante silanos. En este caso, los silanos pueden no presentar ningún grupo conector funcional o bien presentar uno o varios grupos conectores funcionales. A los silanos que tienen al menos un grupo conector funcional también se les denomina en lo que sigue silanos organofuncionales.

Por ejemplo, se pueden aplicar uno o varios silanos sobre esta capa protectora externa. Los silanos pueden ser alquilsilanos con radicales alquilo ramificados o sin ramificar que tengan de 1 a 24 átomos de C, preferiblemente de

6 a 18 átomos de C.

En otra forma de realización preferida, el silano sin grupo conector funcional es un alquilsilano. El alquilsilano tiene preferiblemente la fórmula $R_{(4-z)}Si(X)_z$. Aquí, z es un número entero de 1 a 3, R es una cadena de alquilo sin ramificar o ramificada, sustituida o sin sustituir, que tiene de 10 a 22 átomos de C, y X representa un grupo halógeno y/o alcoxi. Se prefieren alquilsilanos con cadenas de alquilo de al menos 12 átomos de C. R también puede estar unido cíclicamente a Si, siendo z en este caso habitualmente 2.

En otra forma de realización adicional, se puede emplear también para la modificación de la superficie al menos un silano organofuncional que permite una unión química a un plástico, un aglutinante de un barniz o una tinta, etc. A estos grupos del silano organofuncional también se les puede denominar grupos acopladores o grupos conectores funcionales, y se seleccionan preferiblemente del grupo constituido por hidroxi, amino, acrilo, metacrilo, vinilo, epoxi, isocianato, ciano y sus mezclas.

Los silanos organofuncionales empleados preferiblemente como agentes modificadores de superficie y que tienen grupos funcionales adecuados están disponibles comercialmente, y los produce la razón social Evonik, por ejemplo, comercializándolos con el nombre comercial de "Dynasylan". Se pueden adquirir otros productos de la razón social Momentive (Silquest-Silane) o de la razón social Wacker, por ejemplo, silanos estándar y α-silanos del grupo de productos GENIOSIL.

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

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

No obstante, también es posible aplicar otros silanos organofuncionales sobre las partículas según la invención o los pigmentos según la invención.

Además, se pueden emplear prehidrolizados acuosos que se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, de Degussa. Se cuentan entre ellos, entre otros, aminosiloxano acuoso (Dynasylan Hydrosil 1151), siloxano amino/alquilofuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2627 o 2909), siloxano diaminofuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2776), siloxano epoxifuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2926), oligosiloxano amino/alquilofuncional (Dynasylan 1146), oligosiloxano vinilo/alquilofuncional (Dynasylan 6598), vinilsilano oligómero (Dynasylan 6490) o silano alquilofuncional oligómero de cadena corta (Dynasylan 9896).

En una forma de realización preferida, la mezcla de silanos organofuncional contiene, además de al menos un silano sin un grupo conector funcional, al menos un silano aminofuncional. La función amino es un grupo funcional que puede participar en una o varias interacciones químicas con la mayoría de los grupos presentes en los aglutinantes. Esto puede incluir una unión covalente, por ejemplo con funciones isocianato o carboxilato del aglutinante, o uniones por puente de hidrógeno, por ejemplo con funciones OH o COOR, o tambien interacciones iónicas. Por consiguiente, una función amino es muy adecuada para el fin de unir químicamente el pigmento a aglutinantes de distinto tipo.

Para ello se consideran preferiblemente los compuestos siguientes: 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan AMMO, Silquest A-1110), 3-aminopropiltrietoxisilano (Dynasylan AMEO), [3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxisilano (Dynasylan DAMO, Silquest A-1120), [3-(2-aminoetil)aminopropil]trietoxisilano, trimetoxisilano triaminofuncional (Silquest A-1130), bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina (Silquest A-1170), N-etil-gamma-aminoisobutiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 15), N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest Y-9669), 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano (Silquest A-1637), N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano (GENIOSIL XL 924), N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano (GENIOSIL XL 926), N-fenilaminometiltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 973) o sus

mezclas.

En una forma de realización preferida, la capa protectora opcionalmente presente presenta la composición dada a conocer en las correspondientes reivindicaciones principales de los documentos WO 2006/021386 A1, WO 2012/130897 A1 o WO 2014/053454 A1.

Además, a los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se les puede dotar de una modificación superficial que facilite, por ejemplo, la incorporación de los pigmentos de efecto en distintos medios. Cuando se usan los pigmentos de efecto absorbentes de la invención, por ejemplo, en barnices en polvo, los pigmentos de efecto presentan preferiblemente una de las modificaciones superficiales dadas a conocer en las reivindicaciones principales de los documentos EP 2 698 403 A1 o EP 2 576 702 A1. Como alternativa, los pigmentos absorbentes de efecto según la invención pueden presentar un revestimiento más externo conforme al documento WO 2006/136435 A2, reivindicación 32, que preferiblemente se aplica por el método de secado por pulverización conforme al documento WO 2006/136435 A2, reivindicación 1.

Cuando se usan los pigmentos de efecto absorbentes según la invención en formulaciones cosméticas, se puede facilitar su incorporación en sistemas de emulsión aceite/agua, agua/aceite o agua/Si, por ejemplo, mediante una cobertura superficial hidrófoba, por ejemplo con trietoxicaprililsilano, y se puede conseguir una estabilidad de emulsión más prolongada.

Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención también se pueden emplear en mezclas con pigmentos (in)orgánicos transparentes y/u cubrientes, blancos, coloridos y negros y/o pigmentos de efecto metálico y/o pigmentos de brillo perlado y/o materiales de carga en la utilización deseada en cada caso. La cantidad empleada de los pigmentos de efecto absorbentes de la invención depende de la utilización particular y del efecto óptico a lograr.

Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se pueden emplear en formulaciones cosméticas, materiales sintéticos, láminas, géneros textiles, materiales cerámicos, vidrios, pinturas, tintas de impresión, tintes, barnices y/o barnices en polvo. Además, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención también se pueden utilizar para aplicaciones funcionales como, por ejemplo, marcado por láser, láminas para invernadero o láminas agrícolas.

En formulaciones cosméticas como, por ejemplo, polvos corporales, polvos faciales, polvos compactados o sueltos, crema de polvos, maquillaje de ojos tal como sombra de ojos, rímel, delineador de ojos, delineador de ojos líquido, lápiz para cejas, barra de protección labial, barra de labios, brillo de labios, delineador de labios, composiciones para peinado del cabello tales como laca para el cabello, espuma capilar, gel capilar, cera capilar, rímel capilar, tintes capilares permanentes o semipermanentes, tintes capilares temporales, composiciones para el cuidado de la piel tales como lociones, geles, emulsiones y composiciones de esmalte de uñas, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención se pueden combinar con materias primas, materias auxiliares e ingredientes activos adecuados para la correspondiente utilización. La concentración total de pigmentos de efecto absorbentes según la invención en la formulación cosmética puede situarse entre 0,001% en peso para productos que se quitan por aclarado (en inglés, "rinse-off") y 40,0% en peso para productos que no se quitan (en inglés, "leave-on"), en cada caso referida al peso total de la formulación.

En otra forma de realización, los pigmentos de efecto absorbentes de la invención pueden presentarse en forma particulada compacta. Por forma particulada compacta se entienden pellas, preferiblemente en forma de cilindros y/o esferitas. En este caso los cilindros tienen preferiblemente un diámetro en el intervalo de 0,2 cm a 4,2 cm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,5 cm a 2,3 cm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,7 cm a 1,7 cm y preferiblemente una longitud en el intervalo de 0,2 cm a 7,1 cm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,6 cm a 5,3 cm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,8 cm a 3,7 cm. Las esferitas tienen preferiblemente un radio de ≤ 1 cm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,2 cm a 0,7 cm y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,3 cm a 0,5 cm.

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico, preferiblemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un revestimiento aplicado sobre el mismo, en donde el revestimiento comprende

a) opcionalmente una capa 1 que tiene un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o consiste en óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,

b) una capa 2 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde el ion metálico comprende o es al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Ti, Sn y Fe,

c) una capa 3 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde el ion metálico comprende o es al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Ti, Sn, Ce y Fe,

en donde al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos, de los grupos citados más arriba, en donde la proporción de iones metálicos colorantes, determinada en cada caso mediante FRX y calculada en cada caso como metal elemental, se sitúa en el intervalo de 7,5% en peso a 75% en peso, referida al peso total del pigmento de efecto, las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora de altura h_a en el intervalo de 10 nm a 66 nm, la desviación típica de la altura relativa h_{Rma} se sitúa en el intervalo de 0,2% a 11%, y la densidad numérica de barrotes se sitúa en el intervalo de 1% a 79%.

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico, preferiblemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un revestimiento aplicado sobre el mismo, en donde el revestimiento comprende

a) opcionalmente una capa 1 que tiene un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o consiste en óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,

b) una capa 2 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde el ion metálico comprende o es al menos un ion metálico no colorante, seleccionado del grupo de metales constituido por Fe, Ti, Sn y Zr,

c) una capa 3 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde el ion metálico comprende o es al menos un ion metálico no colorante, seleccionado del grupo de metales constituido por Fe, Ti, Sn y Zr,

y al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos, de los grupos citados más arriba, las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora y en donde los pigmentos de efecto tienen una amplitud ΔD en el intervalo de 0,8 a 1,9.

En una forma de realización preferida, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico, preferiblemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un revestimiento aplicado sobre el mismo, en donde el revestimiento

a) opcionalmente una capa 1 que tiene un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o consiste en óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,

a) una capa 2 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico a base de, o con, al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn y Zr,

b) una capa 3 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico a base de, o con, al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn y Zr,

y al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos, de los grupos citados más arriba, en donde la proporción de iones metálicos colorantes, determinada en cada caso por FRX y calculada en cada caso como metal elemental, se sitúa en el intervalo de, en conjunto, 4,0% en peso a 79% en peso, preferiblemente en el intervalo de 5,0% en peso a 72% en peso, en cada caso referida al peso total del pigmento de efecto, las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora y el pigmento de efecto presenta una resistencia a agentes químicos con un dE de < 3, preferiblemente < 2.

En una forma de realización especialmente preferida, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico, preferiblemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un revestimiento aplicado sobre el mismo, en donde el revestimiento comprende

a) opcionalmente una capa 1 que tiene un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o consiste en óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,

b) una capa 2 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde los iones metálicos comprenden o son al menos dos iones metálicos seleccionados del grupo de metales constituido por Fe y Sn,

c) una capa 3 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde los iones metálicos comprenden o son al menos dos iones metálicos seleccionados del grupo de metales constituido por Fe y Sn,

y las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora, en donde el revestimiento comprende capas de alta y/o baja refringencia adicionales y el pigmento de efecto comprende al menos otra capa espaciadora, de altura h_a en

el intervalo de 11 nm a 76 nm, preferiblemente en el intervalo de 19 nm a 54 nm, que discurre sustancialmente de manera paralela a la superficie del sustrato con forma de laminilla no metálico.

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico, preferiblemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un revestimiento aplicado sobre la misma, en donde el revestimiento comprende

a) opcionalmente una capa 1 que tiene un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o consiste en óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,

b) una capa 2 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde el ion metálico comprende o es al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Zr, Sn y Fe,

c) una capa 3 de alta refringencia con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, en donde el ion metálico comprende o es al menos un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Zr, Sn, Ce y Fe,

en donde al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos, de los grupos citados más arriba, el cociente entre el grosor de capa medio de la capa 2 y el grosor de capa medio de la capa 3 se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1,8 y la desviación típica h_{Rma} de la altura relativa se sitúa en el intervalo de 0,2% a 11%.

En otra forma de realización adicional, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención tienen un ángulo de tono de color h* en el espacio de color CIE-LCh en el intervalo de 0° a 60° y de 120° a 360°, más preferiblemente en el intervalo de 0° a 45° y de 135° a 360°, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0° a 35° y de 140° a 360° y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0° a 30° y de 145° a 360°. El cromatismo C* en los intervalos de ángulo de tono mencionados más arriba se sitúa preferiblemente en > 15, de manera especialmente preferible en > 20 y de manera muy especialmente preferible en > 30.

El ángulo de tono h* y el cromatismo C* se determinan en este caso, mediante aplicaciones de barniz sobre cartulinas de cobertura blanco-negro (Byko-Chart 2853, razón social Byk-Gardner) de un barniz nitrocelulósico (Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e, razón social Morton) al que se ha añadido 6% en peso del respectivo pigmento de efecto según la invención, según las indicaciones que se dan más adelante en la Sección IIb "Mediciones de color dependientes del ángulo".

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato con forma de laminilla no metálico, preferiblemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un revestimiento aplicado sobre la misma, en donde el revestimiento presenta al menos una capa espaciadora que se encuentra sustancialmente de manera paralela a la superficie del sustrato con forma de laminilla no metálico, y el pigmento de efecto se puede obtener mediante i) aplicación opcional de una capa no calcinada de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, sobre el sustrato en forma de laminilla no metálico, ii) aplicación de tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, no calcinados, en donde el segundo de estos óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, no calcinados, es materialmente diferente de los otros y está diseñado de manera que se puede difundir en al menos uno de los otros óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos, no calcinados, y iii) calcinación del producto obtenido en el paso ii), opcionalmente en condiciones reductoras, a una temperatura en el intervalo de 400ºC a 980ºC.

En una forma de realización muy especialmente preferida, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico, preferiblemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un revestimiento aplicado sobre el mismo, en donde el revestimiento presenta al menos una capa espaciadora de altura h_a en el intervalo de 14 nm a 51 nm, que se encuentra sustancialmente de manera paralela a la superficie del sustrato con forma de laminilla no metálico, y el pigmento de efecto se puede obtener mediante i) aplicación opcional de una capa no calcinada de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, mediante el uso de una sal de estaño(IV) soluble en agua, sobre el sustrato en forma de laminilla no metálico, ii) aplicación secuencial de una primera capa A mediante el uso de una sal de hierro(III) soluble en agua, una segunda capa B mediante el uso de una sal de estaño(IV) y/o titanio(IV) soluble en agua, una tercera capa C mediante el uso de una sal de hierro(III) soluble en agua y iii) calcinación del producto obtenido en el paso ii) a una temperatura en el intervalo de 400ºC a 910ºC.

En una forma de realización preferida, el revestimiento de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, en cada caso antes del secado y/o la calcinación, comprende al menos una capa de alta refringencia a base de, o con, óxido de titanio, hidróxido de titanio y/u oxihidrato de titanio, y al menos dos capas de alta refringencia no vecinas, a base de, o con, óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o u oxihidrato de hierro, en donde la relación en peso entre titanio y hierro en el pigmento de efecto se sitúa en < 1, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 0,9 y de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 0,8.

En otra forma de realización preferida, el revestimiento de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, en cada caso antes del secado y/o la calcinación, comprende al menos una capa de alta refringencia a base de, o con, óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, y al menos dos capas de alta refringencia a base de, o con, óxido de hierro, hidróxido de hierro y/u oxihidrato de hierro, en donde la relación en peso entre estaño y hierro en el pigmento de efecto se sitúa en < 1, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 0,9 y de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 0,8. En esta realización, se prefiere especialmente que primeramente se aplique al menos una capa de alta refringencia de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/u oxihidrato de hierro y después se aplique al menos una capa de alta refringencia de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño y otra capa de alta refringencia de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/u oxihidrato de hierro, directamente sobre el sustrato en forma de laminilla o directamente sobre la capa superior en cada caso, cercana al sustrato. Además, es posible por otro lado, antes de la aplicación de la al menos una capa de alta refringencia a base de óxido de hierro, hidróxido de hierro, oxihidrato de hierro, depositar una capa o cubierta previa con óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, oxihidratos metálico, en donde el ion metálico comprende o es un ion metálico seleccionado del grupo de metales constituido por Sn y Si, directamente sobre el sustrato en forma de laminilla no metálico o directamente sobre la capa superior en cada caso, cercana al sustrato, en donde el grosor de capa puede medir escasos nanómetros, preferiblemente menos de 10 nm, de manera especialmente preferible menos de 5 nm y de manera muy especialmente preferible menos de 3 nm, y esta no tiene que envolver por completo el sustrato. El óxido de estaño, el hidróxido de estaño y/o el oxihidrato de estaño pueden estar presentes al menos parcialmente en una capa mixta con el óxido de hierro, el hidróxido de hierro y/o el oxihidrato de hierro.

En otra forma de realización preferida, el revestimiento de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, en cada caso antes del secado y/o la calcinación, comprende al menos una capa de alta refringencia de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o oxihidrato de hierro, en donde sobre esta al menos una capa está aplicada al menos otra capa de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, en una proporción en el intervalo de 1% en peso a 25% en peso, preferiblemente en el intervalo de 2% en peso a 20% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 3% en peso a 16% en peso y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 4% en peso a 13% en peso, en cada caso referida al pigmento de efecto absorbente. Como alternativa, la al menos una capa de alta refringencia de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/u oxihidrato de hierro puede estar dopada con Mg o Ce. Tras la calcinación, el óxido de hierro presente en el revestimiento puede estar presente como hematita y/o goethita.

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico, preferiblemente una laminilla de mica sintética o una laminilla de vidrio, y un revestimiento aplicado sobre el sustrato, en donde el revestimiento comprende al menos una capa espaciadora que se encuentra de manera esencialmente paralela a la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico y el pigmento de efecto ha sido calcinado en condiciones reductoras o presenta en el revestimiento total una capa metálica semitransparente, preferiblemente como capa más externa directamente debajo de una capa protectora opcionalmente presente.

En lo que sigue se explica con más detalle la invención mediante algunos ejemplos, pero los ejemplos no limitan la invención. Todos los datos porcentuales de los ejemplos y ejemplos comparativos deben entenderse como tanto por ciento en peso.

I Preparación de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención

Ejemplo 1

En 1.300 ml de agua DI (DI = desionizada) se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintéticas (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10} = 10 µm, D_{50} = 22 µm, D_{90} = 40 µm, y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Se redujo a pH 2,2 el valor de pH de la suspensión. Mediante la adición de 75 g de una disolución de cloruro de estaño de concentración c(Sn) = 12 g/l se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las laminillas de vidrio.

A continuación se redujo a pH 1,9 el valor de pH de la suspensión y después se incorporó de manera medida a la suspensión una disolución de 570 ml de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de terminada la adición se continuó agitando la mezcla durante 10 minutos y luego se ajustó a pH 2,6 el valor de pH. Posteriormente se añadieron 50 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3. Después de efectuada la adición medida, se continuó agitando la mezcla otra vez durante otros 10 minutos, se ajustó a pH 1,9 el valor de pH y se incorporaron de manera medida en la suspensión 630 ml de una disolución de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de ello, transcurridos 10 minutos, se añadió de manera medida otra adición de 40 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3. 15 minutos después de terminada la adición se separó por filtración la suspensión y se lavó la torta de filtración. Se secó la torta de filtración y se calcinó a 850ºC durante 60 minutos. Se obtuvieron pigmentos de efecto extremadamente cromáticos y con interferencias doradas de gran brillo, con color de absorción amarillo y muy buena opacidad.

Ejemplo 2

Se secó la torta de filtración del Ejemplo 1 y se calcinó a 820ºC durante 60 minutos bajo una atmósfera de hidrógeno. Se obtuvieron pigmentos de efecto extremadamente cromáticos y con interferencias verdidoradas de gran brillo, con color de absorción negro y buena opacidad.

Ejemplo 3

En 1.300 ml de agua DI se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintéticas (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10} = 10 µm, D_{50} = 22 µm, D_{90} = 40 µm, y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Se redujo a pH 2,2 el valor de pH de la suspensión. Mediante la adición de 100 g de una disolución de cloruro de estaño de concentración c(Sn) = 12 g/l se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las laminillas de mica sintética.

Se redujo a pH 1,9 el valor de pH de la suspensión y después se añadió de manera medida a la suspensión una disolución de 400 ml de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Una vez terminada la adición se continuó agitando la mezcla durante 10 minutos y luego se ajustó a pH 2,6 el valor de pH. Posteriormente se añadieron 30 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3. Después de efectuada la adición medida se continuó agitando, otra vez durante 10 minutos, y se incorporaron de manera medida en la suspensión 405 ml de otra disolución de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de ello, transcurridos 10 minutos, se añadió otra adición de 40 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3. 15 minutos después de terminada la adición, se separó por filtración la suspensión y se lavó la torta de filtración. Se secó la torta de filtración y se calcinó a 650ºC durante 30 minutos en condiciones reductoras. Se obtuvieron pigmentos de efecto muy cromáticos y con interferencias azules brillantes, con color de absorción gris.

Ejemplo 4

En 1.300 ml de agua DI se suspendieron 200 g de laminillas de vidrio con una distribución de tamaños de partícula según un aparato MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10} = 34 µm, D_{50} = 57 µm, D_{90} = 96 µm, y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Se redujo a pH 2,2 el valor de pH de la suspensión. Mediante la adición de 75 g de una disolución de cloruro de estaño de concentración c(Sn) = 12 g/l se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las laminillas de vidrio.

Después de esto, con HCl diluido se redujo a pH 2,0 el valor de pH y luego se incorporó de manera medida a la suspensión una disolución de 148 ml de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de terminada la adición se continuó agitando la mezcla durante 10 minutos y a continuación se ajustó a pH 2,6 el valor de pH. Posteriormente se añadieron de manera medida 8 ml de una solución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,25 g/cm^3. Después de efectuada la adición medida se continuó agitando, otra vez durante 10 minutos, y mediante la adición de 75 ml de disolución de cloruro de estaño de concentración c(Sn) = 12 g/l, se depositó otra capa delgada de óxido de estaño sobre la superficie del pigmento. A continuación se incorporaron de manera medida a la suspensión 180 ml de una solución de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Después de ello, transcurridos 10 minutos, se añadieron de manera medida 20 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,25 g/cm^3. 15 minutos después de la adición, se separó por filtración la suspensión y se lavó la torta de filtración. Se secó la torta de filtración y se calcinó a 750ºC durante 60 minutos en condiciones reductoras. Se obtuvieron pigmentos de efecto extremadamente cromáticos y con interferencias doradas de gran brillo, con color de absorción gris.

Ejemplo 5

En 1.300 ml de agua DI se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintéticas (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10} = 10 µm, D_{50} = 22 µm, D_{90} = 40 µm, y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Se redujo a pH 2,6 el valor de pH de la suspensión.

Posteriormente se añadieron 40 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3. Después se continuó agitando la mezcla durante 10 minutos y, a un pH de 1,9, se incorporaron de manera medida a la suspensión 560 ml de una disolución de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI).

Después de ajustar el valor de pH al valor inicial, se añadieron luego a la suspensión 40 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3. Se ajustó una vez más a 1,9 el valor de pH y se añadieron de manera medida a la suspensión 600 ml de una disolución de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Se efectuó otra adición de 15 ml de una disolución acuosa de cloruro férrico con una densidad de 1,42 g/cm^3 y después se continuó agitando durante 120 minutos y se filtró. Se secó la torta de filtración lavada y se calcinó a 800ºC durante 45 minutos. Se obtuvieron pigmentos de efecto extremadamente cromáticos, de alto brillo y con interferencias doradas, con color de absorción amarillo y muy buena opacidad.

Ejemplo 6

En 1.300 ml de agua DI se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintéticas (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10} = 10 µm, D_{50} = 22 µm, D_{90} = 40 µm, y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Se ajustó a pH 2,6 el valor de pH de la suspensión. Mediante la adición de 500 g de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3 se depositó una capa de óxido de hierro sobre la superficie de las laminillas de mica sintética.

Una vez terminada la adición se continuó agitando la mezcla durante 120 minutos y luego se ajustó a pH 2,2 el valor de pH. Posteriormente se añadieron de manera medida 1.000 g de una disolución de cloruro de estaño de concentración c(Sn) = 12 g/l. Una vez realizada la adición medida se continuó agitando, otra vez durante 120 minutos, y después, mediante la adición de 710 g de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3 se depositó otra capa de óxido de hierro sobre la superficie de las laminillas de mica sintética. Transcurridos 60 minutos después de terminar la adición, se separó por filtración la suspensión y se lavó la torta de filtración. Eventualmente se secó lavó la torta de filtración y se calcinó a 800ºC durante 60 minutos en condiciones reductoras. Se obtuvieron pigmentos de efecto extremadamente cromáticos, con interferencias rojas de alto brillo, con color de absorción rojo y muy buen poder cubriente.

Ejemplo 7

En 1.300 ml de agua DI se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintéticas (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10} = 10 µm, D_{50} = 22 µm, D_{90} = 40 µm, y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Se ajustó a pH 2,2 el valor de pH de la suspensión. Mediante la adición de 100 g de una disolución de cloruro de estaño de concentración c(Sn) = 12 g/l, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las laminillas de mica sintética.

A continuación se redujo a pH 1,9 el valor de pH de la suspensión y después se incorporó de manera medida a la suspensión una disolución de 400 ml de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Finalizada la adición, se continuó agitando la mezcla durante 10 minutos y luego se ajustó a pH 2,2 el valor de pH. Posteriormente se añadieron de manera medida 150 ml de una disolución acuosa al 20% en peso de cloruro de circonio. Una vez realizada la adición medida, se continuó agitando durante 40 minutos y se incorporaron de manera medida a la suspensión 300 ml de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Una vez terminada la adición, se separó por filtración la suspensión y se lavó la torta de filtración. Se secó la torta de filtración y se calcinó a 800ºC durante 60 minutos, en condiciones reductoras. Se obtuvieron pigmentos de efecto muy cromáticos, con interferencias azules de brillo intenso, con color de absorción gris.

Ejemplo 8

Se suspendieron en 450 ml de agua DI 15 g de pigmento del Ejemplo 6. Se añadieron después a la suspensión, de manera simultánea, 30 ml de disolución de sal de plata constituida por 50 g de $AgNO_3$ y 50 ml de disolución de amoníaco al 28% en peso, completados a 1 l con agua DI, y se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos. A continuación se añadieron 9 ml de una disolución de formaldehído al 35% en peso y se continuó agitando durante 1 hora. Después de ello se separó por filtración la suspensión y se secó a 120ºC en vacío la torta de pigmento.

Se obtuvieron pigmentos de efecto con interferencias azul oscuro, con color de absorción negro y un contenido de plata de 11,1%.

Ejemplo 9

En 850 ml de agua DI se suspendieron 100 g del pigmento de efecto obtenido en el Ejemplo 1 y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Con ácido clorhídrico diluido se redujo a pH 4,2 el valor de pH. Después se añadió de manera medida una disolución de 0,93 g de $Ce(NO_3)_3$ x 6 H_2O disueltos en 40 ml de agua DI. Simultáneamente se mantuvo constante el valor de pH mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10%. Después de añadida por completo la disolución, se continuó agitando la mezcla durante una hora y posteriormente se ajustó a pH 10, con una disolución diluida de hidróxido de sodio, el valor de pH. Se añadieron luego a la suspensión 5,7 g de Dynasylan 1146 diluidos con 24,3 g de agua DI, se agitó durante 180 minutos, se separó por filtración la suspensión y se continuó lavando con agua DI la torta de filtración. Se secó a 95ºC en vacío la torta de filtración.

Ejemplo 10

En 1.300 ml de agua DI se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintéticas (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partícula según un aparato MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10} = 10 µm, D_{50} = 22 µm, D_{90} = 40 µm, y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Se ajustó a pH 2,6 el valor de pH de la suspensión. Mediante la adición de 570 g de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3 se depositó una capa de óxido de hierro sobre la superficie de las laminillas de mica sintética.

Posteriormente se redujo a pH 1,9 el pH de la suspensión y luego se incorporó de manera medida a la suspensión una disolución de 250 ml de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI).

Después de ello nuevamente se continuó agitando la mezcla durante 120 minutos y luego, mediante la adición de 600 g de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3, se depositó otra capa de óxido de hierro sobre la superficie de las laminillas de mica sintéticas. Transcurridos 60 minutos después de terminada la adición, se separó por filtración la suspensión y se lavó la torta de filtración. Eventualmente se secó la torta de filtración y se calcinó a 400ºC durante 60 minutos. Se obtuvieron pigmentos de efecto extremadamente cromáticos, con interferencias rojas de gran brillo, con color de absorción rojo y muy buen poder cubriente.

Ejemplo 11

En 850 ml de agua DI se suspendieron 100 g del pigmento de efecto obtenido en el Ejemplo 6, y se calentó a 85ºC con agitación turbulenta. Con ácido clorhídrico diluido se redujo a pH 4,2 el valor de pH. Después se añadió de manera medida una disolución de 0,93 g de $Ce(NO_3)_3$ x 6 H_2O disueltos en 40 ml de agua DI. Simultáneamente se mantuvo constante el valor de pH mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10%. Después de añadida por completo la disolución, se continuó agitando la mezcla durante una hora y posteriormente se ajustó a pH 10, con una solución diluida de hidróxido de sodio, el valor de pH. Se añadieron luego a la suspensión 5,7 g de Dynasylan 1146 diluidos con 24,3 g de agua DI, se agitó durante 180 minutos, se separó por filtración la suspensión y se continuó lavando con agua DI la torta de filtración. Se secó a 95ºC en vacío la torta de filtración.

Ejemplo comparativo 1

En 1.300 ml de agua DI (DI = desionizada) se suspendieron 200 g de laminillas de mica sintéticas (laminillas de fluoroflogopita) con una distribución de tamaños de partículas según un aparato MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10} = 25 µm, D_{50} = 55 µm, D_{90} = 100 µm, amplitud ΔD = 1,36, y se calentó con agitación a 85ºC. Se redujo a pH 2,2 el valor de pH. Mediante la adición de 100 g de una disolución de cloruro de estaño de concentración c(Sn) = 12 g/l, se depositó una capa "SnO_2" sobre la superficie de las laminillas de mica sintética.

Posteriormente, con HCl diluido se redujo a pH 1,9 el valor de pH y luego se incorporó de manera medida a la suspensión una disolución de 500 ml de $TiCl_4$ (200 g de TiO_2/l de agua DI). Tras el final de la adición, se continuó agitando la mezcla durante 10 minutos y luego se ajustó a pH 2,6 el valor de pH. A continuación se añadieron 60 ml de una disolución acuosa de cloruro de hierro con una densidad de 1,42 g/cm^3. Transcurridos 15 minutos después de la adición, se separó por filtración la suspensión y se lavó la torta de filtración. Se secó la torta de filtración y calcinó a 700ºC durante 60 minutos en condiciones reductoras. Se obtuvieron pigmentos de color dorado brillantes con color de absorción oscuro.

Ejemplo comparativo 2

Pigmento de efecto rojo basado en laminillas de mica natural revestidas con óxido de hierro, Iriodin 504 Rot, razón social Merck.

Ejemplo comparativo 3

Pigmento de efecto rojo basado en laminillas de SiO_2, revestido con óxido de hierro, Iriodin 4504 Lava Red, razón social Merck.

II Caracterización de los pigmentos de efecto absorbentes y pigmentos de los ejemplos comparativos

IIa Medición del tamaño de partícula

Se determinó con el aparato Mastersizer 2000, Malvern, según las instrucciones del fabricante, la curva de distribución de los tamaños de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos. Para ello, se agregaron por medio de una pipeta Pasteur aproximadamente 0,1 g del pigmento respectivo en forma de una suspensión acuosa, sin adición de auxiliares de dispersión y con agitación constante, a la celda de preparación de muestras del aparato de medida, y se realizaron varias mediciones. A partir de los resultados individuales de las mediciones se calcularon los valores medios. La evaluación de las señales de luz dispersada se llevó a cabo en este caso de acuerdo con el método de Fraunhofer.

Por tamaño de partícula medio D_{50} de esta invención se entiende, en el contexto de esta invención, el valor D_{50} de la distribución de frecuencias acumuladas de la función de distribución de tamaños promediada en volumen, obtenida por métodos de difracción de láser. El valor D_{50} indica que 50% de los pigmentos presentan un diámetro que es igual o menor que el valor indicado, por ejemplo 20 µm. Análogamente, el valor D_{10} o el valor D_{90} indican que 10% o 90% de los pigmentos presentan un diámetro que es igual o menor que el valor medido respectivo. La amplitud ΔD, definida como $\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$, indica el ancho de la distribución de tamaños de partícula. Por lo que respecta al aspecto visual de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, se prefiere un valor de ΔD pequeño, es decir, un intervalo estrecho.

Tabla 2: Tamaños de partículas

Ejemplo / Ejemplo comparativo	D_{10} [µm]	D_{50} [µm]	D_{90} [µm]	Amplitud
Ejemplo 1	10,8	22,5	40,6	1,326
Ejemplo 2	11,0	22,8	40,8	1,307
Ejemplo 3	12,4	23,7	42,1	1,254
Ejemplo 4	28,1	53,0	92,7	1,219
Ejemplo 5	11,9	22,9	40,9	1,271
Ejemplo 6	12,5	23,0	40,4	1,217
Ejemplo 7	11,9	22,4	39,9	1,247
Ejemplo 8	13,7	24,3	41,3	1,138
Ejemplo 9	11,1	22,6	40,8	1,314
Ejemplo 10	8,8	20,1	37,6	1,429
Ejemplo comparativo 1	12,0	22,9	40,8	1,260
Ejemplo comparativo 2	10,8	21,9	41,5	1,402
Ejemplo comparativo 3	9,7	19,3	35,5	1,337

IIb Mediciones de color en función del ángulo

Para medir los valores de color y luminosidad, se incorporaron por mezcladura los pigmentos de efecto según la invención y los pigmentos de los ejemplos comparativos, en un nivel de pigmentación de 6% en peso, referido al peso total del barniz húmedo, en una laca de nitrocelulosa convencional (Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e, razón social Morton). Para ello se dispusieron inicialmente los pigmentos respectivos y luego se dispersaron en el barniz con un pincel. El barniz preparado se aplicó con un aparato de extensión con rasqueta (RK Print Coat Instr. Ltd., aparato para extensión Citenco, modelo K 101) con un grosor de película húmeda de 40 µm o de 76 µm (Ejemplo 4) sobre cartulinas de cobertura blanco-negro (Byko-Chart 2853, razón social Byk-Gardner) y después se secó a temperatura ambiente.

Con el aparato multiángulo para medida del color BYK-mac (razón social Byk-Gardner) se determinaron los valores de color sobre el fondo negro de la cartulina de cobertura, con un ángulo de incidencia constante de 45° (según las instrucciones del fabricante) y distintos ángulos de observación en relación con el ángulo de brillo. Para caracterizar la intensidad del color se utilizó el valor de cromatismo C^*_{15}, que se midió para un ángulo de medición de 15° desde el ángulo de brillo, sobre el fondo negro de la cartulina de cobertura blanco-negro.

Las muestras fuertemente reflectantes (en el caso ideal, un espejo) reflejan casi toda la luz incidente para el llamado ángulo de brillo. Cuanto más cerca del ángulo de brillo se mida la aplicación del barniz, más intenso parece el color de interferencia.

Tabla 3: Valores de color y luminosidad de pigmentos de efecto de color dorado

Ejemplo /	Barniz NC al 6%, 40 µm, BykMac			
Ejemplo comparativo	L110° s[1]	a*15° s	b*15° s	C*15° s
Ejemplo 1	91,7	-7,1	46,1	46,6
Ejemplo 2	84,3	-6,6	35,1	35,7
Ejemplo 4	77,4	-10,6	23,3	25,6
Ejemplo 5	90,8	-10,9	38,6	40,1

Ejemplo /	Barniz NC al 6%, 40 µm, BykMac			
Ejemplo comparativo	L110° s[1]	a*15° s	b*15° s	C*15° s
Ejemplo 9	92,4	-4,0	48,3	48,5
Ejemplo comparativo 1	83,9	1,0	25,3	25,3

Tabla 4: Valores de color y luminosidad de pigmentos de efecto rojos

Ejemplo /	Barniz NC al 6%, 40 µm, BykMac			
Ejemplo comparativo	L15° s[1]	a*15° s	b*15° s	C*15° s
Ejemplo 6	57,8	42,3	26,8	50,0
Ejemplo 7	72,9	16,6	-29,6	34,0
Ejemplo 10	64,2	40,2	27,6	48,8
Ejemplo comparativo 2	74,5	38,6	11,4	40,2
[1] Medido sobre el fondo negro de las cartulinas de cobertura blanco-negro				

En la Tabla 3 se exponen los valores de color para pigmentos de efecto con interferencias doradas. Se puede deducir de los mismos que la intensidad de color de los pigmentos de efecto según la invención es claramente mayor que la intensidad de color del pigmento de brillo perlado de una sola capa del Ejemplo Comparativo 1. El Ejemplo 4 constituye una excepción, ya que en este caso se trata de un sustrato de vidrio significativamente más grueso.

También los valores de color para pigmentos de efecto de interferencias rojas, que se exponen en la Tabla 4, se sitúan en los ejemplos según la invención claramente por encima de los del Ejemplo comparativo 2.

IIc Comparación de la cobertura

Para determinar el coeficiente de cobertura D_q, definido como $D_q = \frac{L^{*25}_{negro}}{L^{*25}_{blanco}}$, se registraron con el aparato multiángulo para medida del color BYK-mac (razón social Byk-Gardner) los valores de luminosidad L*25° de las aplicaciones de barniz de IIb, para un ángulo de medida de 25° sobre el fondo negro y el fondo blanco de las cartulinas de cobertura blanco-negro. Para un ángulo de incidencia constante de 45°, la geometría de medición de 25° se refiere a la diferencia con respecto al ángulo de brillo. El ángulo de observación se mide lejos de la reflexión especular en el plano de iluminación.

Los pigmentos de efecto según la invención tienen un buen poder cubriente. Su coeficiente de cobertura D_q se sitúa preferiblemente en ≥ 0,41. El coeficiente de cobertura D_q de los pigmentos de efecto absorbentes en forma de laminilla según la invención de los Ejemplos 1 a 10 se sitúa, como se desprende de la Tabla 5, en cada caso claramente por encima de 0,41.

IId Mediciones de brillo

El brillo es una medida de la reflexión dirigida. Para determinar el brillo, se midieron las aplicaciones de barniz de IIb sobre el fondo blanco de las cartulinas de cobertura blanco-negro con la ayuda de un aparato de medida de brillo Micro-Tri-Gloss, razón social Byk-Gardner, con un ángulo de medida de 60° con respecto a la vertical. En la Tabla 5 se exponen los valores de brillo de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos.

Los pigmentos de efecto absorbentes en forma de laminilla según la invención de los Ejemplos 1 a 10 muestran en parte valores de brillo claramente mayores que los pigmentos con revestimiento de una sola capa de los Ejemplos comparativos 2 y 3.

Las mediciones de brillo de la Tabla 5 confirman la muy alta reflectividad de los pigmentos según la invención en comparación con el estado de la técnica.

IIe Mediciones de efecto

Para describir objetivamente el efecto óptico de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención, se llevaron a cabo mediciones de efecto con el fotómetro espectral BYK-mac (razón social Byk-Gardner), utilizando las aplicaciones de pintura de IIb (véase el catálogo de Byk-Gardner "Qualitätskontrolle für Lacke und Kunststoffe" (Control de calidad para barnices y materiales sintéticos) 2011/2012, páginas 97/98). En la Tabla 5 se resumen los correspondientes valores de medida de la intensidad de brillo S_i, la superficie de brillo S_a y la granulosidad G.

Tabla 5: Mediciones de efecto, coeficiente de cobertura y valores de brillo

Ejemplo/Ejemplo comparativo	S_i 15° (s)[1]	S_a 15° (s)[1]	G (s)[1]	D_q 25°	Brillo 60° (w)[2]
Ejemplo 1	15,44	33,99	9,99	0,607	85,8
Ejemplo 2	12,75	33,59	8,59	0,618	70,5
Ejemplo 3	6,14	24,72	4,66	0,495	42,3
Ejemplo 4	53,95	33,66	13,85	0,522	81,5
Ejemplo 5	10,15	32,00	8,15	0,692	49,9
Ejemplo 6	6,16	30,01	4,37	0,558	52,6
Ejemplo 7	5,62	24,12	5,60	0,440	40,3
Ejemplo 8	7,84	33,93	4,04	0,505	48,8
Ejemplo 9	14,58	33,75	9,98	0,630	90,8
Ejemplo 10		27,85	4,68	0,505	53,9
Ejemplo comparativo 2	4,70	19,38	4,15	0,661	41,8
Ejemplo comparativo 3	4,28	18,57	3,45	0,719	32,3
[1] Medido sobre fondo negro de la cartulina de cobertura blanco-negro					
[2] Medido sobre fondo blanco de la cartulina de cobertura blanco-negro					

Los valores de efecto S_i, S_a y G de los pigmentos de efecto absorbentes en forma de laminilla según la invención de los Ejemplos 1 a 10 son mayores que los valores de los Ejemplos comparativos 1 y 2. Los efectos ópticos alcanzables de los pigmentos de efecto absorbentes en forma de laminilla según la invención son claramente mayores que en el caso de los pigmentos de efecto con revestimiento de una capa, convencionales, de los Ejemplos comparativos 2 y 3.

IIf Mezclador Waring

En la industria, muchos barnices se procesan en sistemas circulantes. En estos, los componentes del barniz son sometidos a elevadas fuerzas de cizallamiento. La prueba del mezclador Waring simula ahora estas condiciones y sirve para evaluar la estabilidad en conducciones en bucle y frente al cizallamiento. Precisamente los pigmentos cuyo revestimiento no está suficientemente anclado al material de soporte muestran en esta prueba considerables desviaciones de los valores de cromatismo en comparación con las aplicaciones sin tratar. Por tanto, la prueba del mezclador Waring puede entenderse como una medida de la cohesión interna del revestimiento de pigmento frente a las fuerzas de cizallamiento.

Para ello, se pesaron los pigmentos de efecto absorbentes según la invención o los pigmentos de los ejemplos comparativos según la receta que se indica más adelante, y se empastaron poco a poco con un barniz acrílico convencional, en un vaso de 880 ml. Con acetato de butilo/xileno 1:1 se ajustó después la viscosidad a 17 segundos en un vaso DIN de 4 mm. Se prepararon en total 600 g de barniz, de los cuales se introdujeron 400 g en un recipiente para 1 kg, de doble pared y con enfriamiento por agua, y se agitaron con el aparato Dispermat (razón social Waring Blender) con un accesorio especial. El tiempo de agitación fue de 8 minutos 13.500 r. p. m., después se extrajeron 200 g de pintura y se agitó el resto durante otros 12 minutos.

Receta: 6% de pigmento
8% de acetato de butilo 85
86% de barniz acrílico, incoloro
30% de dilución con acetato de butilo 85/xileno 1:1

Se aplicaron sobre una chapa de prueba 200 g, en cada caso, del barniz sin tratar y del barniz tratado, con un pulverizador automático y la pistola pulverizadora Sata LP-90, con los siguientes ajustes.

Ajustes: aguja 1.3.4
presión: 4 bares

Pasadas: el número de pasadas de pulverización se eligió para obtener un grosor de 15-20 µm decapa seca de barniz

Por convención, los pigmentos de efecto se consideran estables frente al cizallamiento cuando, en la aplicación después de la prueba del mezclador Waring, tanto la diferencia de brillo como la diferencia de color, medidas cerca del ángulo de brillo, son relativamente pequeñas. El valor de ΔC* 15° con respecto a la muestra sin tratar debería ser idealmente inferior a 2.

En la Tabla 6 se muestra la variación de color ΔC* 15° y también la variación de brillo Δbrillo 60° de la muestra sometida a la prueba del mezclador Waring, en comparación con la muestra sin tratar, para los Ejemplos 5 y 10 de la invención.

Tabla 6: Diferencia de brillo y de color en la prueba del mezclador Waring

	ΔC* (15°)	Δbrillo (60°)
Ejemplo 5	0,9	-1,3
Ejemplo 10	1,3	-0,8

Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención de los Ejemplos 5 y 10 satisfacen los criterios del ensayo. La diferencia de color es insignificante. Incluso bajo el microscopio apenas se pudieron detectar cambios tales como desprendimientos del revestimiento u otros defectos superficiales producidos. A pesar de su capa espaciadora, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención son extremadamente estables al cizallamiento

IIg Determinación de la resistencia a agentes químicos

La resistencia a agentes químicos de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención y de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinó mediante aplicaciones de barniz sobre paneles de material sintético. Se incorporaron con remoción 6 g del pigmento respectivo en una mezcla de 90 g de un barniz acrílico incoloro convencional y 10 g de acetato de butilo 85. Después de esto se ajustó la viscosidad a 17 segundos en un vaso DIN de 4 mm, con una mezcla de acetato de butilo 85 y xileno en una proporción de 1:1.

En cada caso, se aplicaron de manera cubriente 100 g de este barniz a los paneles, de manera análoga a lo indicado en el apartado IIf, con un pulverizador automático. Después del revestimiento, se hornearon los paneles a 80ºC durante 30 minutos. 24 horas más tarde, se sumergieron los paneles hasta la mitad en una solución de sosa cáustica al 10%. Después de un tiempo de actuación de 7 días se lavaron los paneles con agua DI, y se examinaron visualmente, tras un tiempo de secado de 2 horas, para detectar daños y/o decoloraciones. Además, se midieron las decoloraciones utilizando el aparato BYK-mac (razón social Byk-Gardner). Para caracterizar la variación de color se utilizó el valor ΔE de la muestra tratada, en comparación con la muestra sin tratar correspondiente, con un ángulo de medida de 15°. En la Tabla 7 siguiente se reproducen los resultados.

Tabla 7: Variación de color ΔE

Ejemplo/Ejemplo comparativo	ΔE (15°)
Ejemplo 10	2,40
Ejemplo comparativo 3	13,31

Los pigmentos con un valor ΔE (15°) < 3 se pueden considerar estables frente a los agentes químicos. Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención del Ejemplo 10 están claramente por debajo, mientras que los pigmentos del Ejemplo comparativo 3 superan claramente el valor límite.

IIh Análisis por fluorescencia de rayos X (FRX)

Se determinaron mediante análisis por fluorescencia de rayos X (FRX) los contenidos de óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención y de los pigmentos de los ejemplos comparativos. Para ello, se incorporaron los respectivos pigmentos en una pastilla de vidrio de tetraborato de litio, se fijaron en cubetas para muestras sólidas y se realizó en estas la medición. Como instrumento de medida se utilizó el aparato Advantix ARL, razón social Thermo Scientific. En la Tabla 8 se reproducen los valores medidos. Aquí, los datos para los distintos contenidos de titanio se han expresado como TiO_2, para hierro como Fe_2O_3 y para estaño como SnO_2.

Tabla 8: Altura h_a de la capa espaciadora y valores de FRX

Ejemplo/Ejemplo comparativo	MEB h_a [nm]	FRX (como óxido)		
		Ti [%]	Fe [%]	Sn [%]
Ejemplo 1	30	57,7	6,9	0,78
Ejemplo 2	28	57,7	6,9	0,78
Ejemplo 3	20	47,2	5,8	0,55
Ejemplo 4	25	28,6	3,1	0,98
Ejemplo 5	38	54,9	10,6	/
Ejemplo 6	55	/	65,8	4,3
Ejemplo 7	51	48,2	0,04	3,1
Ejemplo 8	/	/	/	/
Ejemplo 10	20	9,1	51,1	/
Ejemplo comparativo 1	sin capa espaciadora	/	/	/
Ejemplo comparativo 2	sin capa espaciadora	/	/	/
Ejemplo comparativo 3	sin capa espaciadora	/	/	/

IIi Prueba de agua de condensación

Para determinar la resistencia al agua de condensación, se incorporaron en un sistema de barniz acuoso los pigmentos de efecto absorbentes según la invención o los pigmentos de los ejemplos comparativos, y se realizaron las aplicaciones de prueba mediante barnizado por pulverización sobre chapas de aluminio. El barniz base se sobrebarnizó con un barniz transparente 1K habitual en el comercio y a continuación se horneó. Estas aplicaciones se ensayaron de acuerdo con la norma DIN 50 017 (clima constante con agua condensada). La adherencia se ensayó mediante rayado en cuadrícula según la norma DIN EN ISO 2409 inmediatamente después del final de la prueba, en comparación con la muestra sin tratar. En este caso, Gt 0 significa que no se ha producido ninguna alteración y Gt 5 significa una alteración muy intensa.

El comportamiento de hinchamiento se evaluó visualmente inmediatamente después del ensayo con agua de condensación, en conformidad con la norma DIN 53230. En este caso, la cifra 0 significa que no se ha producido ninguna alteración y la cifra 5 significa una alteración muy intensa.

Por último, se determinó la DOI (nitidez de imagen, por sus siglas en inglés) utilizando un aparato Wave-Scan II (razón social Byk-Gardner).

Tabla 9: Resultados con agua de condensación (AC)

Muestra	Brillo a 20° antes de la prueba AC	Brillo a 20° después de la prueba AC	Pérdida de brillo	DOI	Rayado en cuadrícula inmediatamente	Hinchamiento visual
Ejemplo 9	90,3	89,7	<1%	78,2	0	0
Ejemplo 11	92,8	90,6	2,4%	80,1	1	0
Ejemplo comparativo 2	91,2	21,7	76%	n. d.	5	4

El pigmento del Ejemplo comparativo 2 presentó un considerable comportamiento de hinchamiento y una mala adherencia entre capas. La DOI ya no se pudo medir debido a la considerable estructura fina después de la prueba con agua de condensación.

Por el contrario, los pigmentos de efecto absorbentes según la invención de los Ejemplos 9 y 11 resultaron estables y casi no mostraron alteraciones entre antes y después de la prueba.

IIj Resistencia al UV

La resistencia al UV de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención y de los pigmentos de los ejemplos

comparativos se determinó basándose en la prueba rápida para UV descrita en el documento EP 0 870 730 A1, concebida para determinar la actividad fotoquímica de UV en pigmentos de TiO_2. Para ello, se dispersaron 1,0 g del pigmento respectivo en 9,0 g de un barniz con contenido de melamina rico en enlaces dobles. Se prepararon muestras de extensión con rasqueta sobre cartón blanco y se secaron a temperatura ambiente. Se dividieron las muestras extendidas con rasqueta y en cada caso se almacenó en la oscuridad una de las dos secciones como muestra de comparación sin tratar. A continuación se irradiaron las muestras durante 150 minutos en un aparato QUV de la razón social Q-panel, con luz con contenido UV (lámpara UVA-340, intensidad de irradiación 1,0 $W/m^2/nm$). Inmediatamente después de finalizar la prueba, con un aparato para medida del color CM-508i de la razón social Minolta se determinaron valores de color de las muestras tratadas, con respecto a la muestra de retención respectiva. En la Tabla 9 se muestran los valores ΔE* resultantes, calculados de acuerdo con la fórmula L*a*b* de Hunter.

En esta prueba se observa esencialmente una coloración gris azulada de la capa de TiO_2 del correspondiente pigmento, debido a la especie de Ti(III) formada por la acción de la luz UV. Es condición para ello que el hueco electrónico haya abandonado espacialmente el TiO_2 y –por ejemplo por reacción con enlaces dobles olefínicos del aglutinante– no pueda volver a recombinarse inmediatamente con el electrón restante. Dado que una capa de barniz con contenido de melamina ralentiza significativamente la difusión de (vapor de) agua y oxígeno en la superficie del pigmento, tiene lugar una reoxidación considerable retardada de las especies de titanio(III), de modo que el agrisamiento medido y el valor ΔE* se pueden utilizar como medida de la estabilidad de los pigmentos al UV. Así, un mayor valor numérico de ΔE* de la muestra tratada, en relación con la muestra de retención sin tratar, significa una menor estabilidad al UV del pigmento investigado.

Tabla 10: Resultados de la prueba de UV

Ejemplo/Ejemplo comparativo	ΔE*
Ejemplo 5	3,23
Ejemplo 10	2,96
Ejemplo comparativo 1	7,28

El ejemplo comparativo presentó una variación de color (ΔE*) claramente mayor después de la correspondiente exposición.

IIk Determinación del grosor medio de los sustratos en forma de laminilla no metálicos, del grosor de capa medio de las capas 2 y 3, del grosor de capa medio del revestimiento total, de la altura h_a media de la capa espaciadora y de la altura h_H media de las cavidades

Para ello, se incorporaron al 10% los pigmentos de efecto absorbentes según la invención en un barniz transparente 2K Autoclear Plus HS de la razón social Sikkens GmbH, con un cepillo de vaina, se aplicaron por medio de una rasqueta en espiral (grosor de película húmeda 26 µm) sobre una lámina y se secaron. Tras 24 horas de tiempo de secado, se prepararon cortes transversales de estas muestras extendidas con rasqueta. Los cortes transversales se midieron en un MEB, en donde para determinar el grosor medio de los sustratos en forma de laminilla no metálicos se midieron al menos 100 pigmentos individuales, a fin de obtener una estadística con valor informativo.

Para determinar el grosor de capa medio de las capas 2 y 3, el grosor medio del revestimiento total, la altura h_a media de la capa espaciadora y la altura h_H media de las cavidades, se tomó como línea de referencia en cada caso la superficie superior y la inferior del sustrato, es decir, en cada caso el lado más largo del sustrato en forma de laminilla no metálico que se puede ver en el corte transversal para el MEB. En este caso, en la imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica de barrido se trazó la línea de referencia a lo largo de la superficie del sustrato en forma de laminilla en la imagen en corte transversal, uniendo entre sí con una recta los dos puntos de intersección del sustrato en forma de laminilla no metálico y la capa opcional 1 o, respectivamente, del sustrato en forma de laminilla no metálico y la capa 2, del borde izquierdo y del borde derecho de la imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica de barrido. Las imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido se examinaron con ayuda del *software* de procesamiento de imágenes AxioVision 4.6.3 (razón social Zeiss).

Con un ángulo de 90° con respecto a estas dos líneas de referencia se dibujaron tantas líneas paralelas, a distancias de 50 nm, que sobre toda la imagen de corte transversal del pigmento de efecto, obtenida por microscopía electrónica, quedó trazada una cuadrícula (Figura 4). Preferiblemente, el aumento de la imagen de corte transversal obtenida por microscopía electrónica fue de al menos 50.000 veces, referido al formato Polaroid 545. Partiendo de la correspondiente línea de referencia superior e inferior del sustrato en forma de laminilla no metálico se midieron manualmente, en cada caso en dirección hacia la capa 3, las distancias entre los puntos de intersección de estas líneas con las respectivas superficies límite entre la capa opcional 1 y la capa 2, entre la capa 2 y la capa espaciadora, entre la capa espaciadora y la capa 3 y entre la capa 3 y el entorno. Ocurrió aquí que una de las líneas

trazadas a la distancia de 50 nm coincidió directamente sobre un punto de conexión o un distanciador. En este caso, solo se registró el correspondiente punto de intersección de la línea con la superficie límite entre la capa 3 y el entorno. A partir de estos valores medidos, se obtienen por sustracción los grosores de capa de las capas 2 y 3, el grosor del revestimiento total y la altura h_a de la capa espaciadora.

Para determinar la altura h_H media de las cavidades se tomaron los puntos de intersección de estas líneas paralelas con el límite superior e inferior de la cavidad dentro de la capa espaciadora. A partir de los valores individuales de los grosores de capa, de la altura h_a y de la altura h_H determinados de esta manera, se calcularon los correspondientes valores de media aritmética, con el fin de determinar los valores antes indicados de los grosores de capa medios, la altura h_H media y la altura h_a media. Para conseguir una estadística con valor informativo, se llevaron a cabo las mediciones antes descritas en al menos 100 líneas.

Con el término "medio" se indica en todos los casos la media aritmética.

Se examinaron asimismo mediante el procedimiento descrito en lo que antecede, haciendo uso de imágenes de corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido, cortes transversales de los pigmentos de los ejemplos comparativos, que no presentan ninguna capa espaciadora sino, eventualmente, poros distribuidos estadísticamente dentro del revestimiento. En este caso, siempre que una de las líneas paralelas coincidía sobre uno o varios poros, se determinó la altura del poro o de los poros, el punto central del poro o de los poros y la distancia del punto central del poro o de los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato.

Como alternativa a los cortes transversales, se pueden seccionar los pigmentos de efecto absorbentes según la invención utilizando el método FIB (FIB = haz de iones enfocado, por sus siglas en inglés). Para ello, mediante una óptica de iones se enfoca en un punto un fino haz de iones (por ejemplo, galio, xenón, neón o helio) muy acelerados y se hace pasar línea por línea sobre la superficie del pigmento de efecto que ha de procesarse. Al impactar sobre la superficie del pigmento de efecto, los iones liberan una gran parte de su energía y destruyen el revestimiento en ese punto, lo que da lugar a la erosión del material en líneas. También haciendo uso de las imágenes obtenidas después por microscopía electrónica de barrido se pueden determinar, por el procedimiento descrito más arriba, la altura h_a media, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3 y el grosor de capa medio del revestimiento total. El grosor medio del sustrato en forma de laminilla no metálico también se puede determinar haciendo uso de imágenes de microscopía electrónica de barrido de los pigmentos de efecto seccionados mediante el método FIB.

Por lo tanto, las ventajas de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención resultan de la suma de varias propiedades. Los pigmentos de efecto absorbentes según la invención tienen una elevada transparencia, una muy buena estabilidad mecánica y química y un alto brillo e intensidad de color. Ninguno de los pigmentos comparativos, considerado en conjunto, cumple de manera satisfactoria todas las propiedades mencionadas.

Tabla 11: Caracterización del revestimiento

Ejemplo/Ejemplo comparativo	d_{S2} [nm]	d_{S3} [nm]	d_{S2}/d_{S3}	h_{ma} [nm]	h_{Rma}	σh_{Rma} [%]	n_S	S_D [%]	A_H [%]
Ejemplo 1	85	91	0,94	100,4	0,49	3,8	1,1	5,4	94,6
Ejemplo 3	66	65	1,02	76,3	0,50	5,1	4,6	16,4	83,6
Ejemplo 5	83	105	0,79	94,7	0,52	4,9	3,2	15,9	84,1
Ejemplo 6	70	99	0,71	87,6	0,44	6,5	2,2	11,0	89,0
Ejemplo 7	55	57	0,96	62,0	0,49	13,5	3,6	18,1	81,9
Ejemplo 10	118	82	1,43	128,3	0,58	4,5	6,2	30,9	69,1
Ejemplo comparativo 1	sin capa espaciadora					21,3	18	90,0	10,0
Ejemplo comparativo 2	sin capa espaciadora					24,7	13	65,0	35,0

d_{S2} [nm] = grosor de capa medio de la capa 2

d_{S3} [nm] = grosor de capa medio de la capa 3

n_S = número medio de barrotes por µm

A_H [%] = fracción superficial de cavidades

S_D = densidad numérica de barrotes [%]

h_{ma} = centro de la capa espaciadora (suma de los grosores de capa de la capa opcional 1, la capa 2 y la mitad de la altura h_a)

h_{Rma} = altura relativa de la capa espaciadora

σh_{Rma} [%] = desviación típica de la altura relativa de la capa espaciadora

En la Tabla 8 se muestra la altura h_a media de la capa espaciadora de los pigmentos medidos. Todos los pigmentos de efecto absorbentes según la invención presentan, a diferencia de los pigmentos de los Ejemplos comparativos 1 a 3, una capa espaciadora.

Los pigmentos de los Ejemplos comparativos 1 y 2 no presentan ninguna capa espaciadora, sino poros distribuidos estadísticamente dentro del revestimiento. En la Tabla 11, para los Ejemplos comparativos 1 y 2, el valor en la columna σh_{Rma} [%] significa la desviación típica de las distancias desde los puntos centrales de los poros hacia la superficie del sustrato.

Sin embargo, dado que el pigmento del Ejemplo comparativo 2 solo contiene unos escasos poros, distribuidos estadísticamente, la densidad numérica de barrotes S_D es 65,0%. La desviación típica de las distancias desde los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato es 24,7%, lo que demuestra que los poros están distribuidos estadísticamente dentro del revestimiento total. La situación es diferente en el caso de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención de los Ejemplos 1, 3, 5 a 7 y 10. En este caso, la desviación típica de la altura relativa h_{Rma} del centro de la capa espaciadora es < 14%, lo que demuestra que su respectiva capa espaciadora se halla en una posición definida dentro del revestimiento. Por lo tanto, se puede comparar la desviación típica de las distancias de los puntos centrales de los poros a la superficie del sustrato del pigmento de los Ejemplos comparativos 1 y 2 con la desviación típica de la altura relativa del centro de la capa espaciadora de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención.

III Imágenes de microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron haciendo uso de cortes transversales de los pigmentos de efecto absorbentes según la invención con el microscopio electrónico de barrido Supra 35 (razón social Zeiss). El microanálisis por rayos X mediante dispersión de energía (análisis DEX) se llevó a cabo con el dispositivo EDAX Sapphire, razón social EDAX.

III Ejemplos técnicos de aplicación

Ejemplo técnico de aplicación 1: Loción corporal

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A		85,80	
	pigmento de efecto del Ejemplo 1	0,20	
Aqua (agua)	agua		
Glycerin (glicerina)	glicerina 85%	2,00	H. Erhard Wagner
Xanthan Gum (goma xantana)	Keltrol CG-T	0,60	CP Kelco
Fase B			
Isopropyl Palmitate (palmitato de isopropilo)	palmitato de isopropilo	3,00	H. Erhard Wagner
Glyceryl Stearate (estearato de glicerilo)	Aldo MS K FG	2,00	Lonza
Cocos Nucifera Oil (aceite de *Cocos nucifera*)	Ewanol KR	2,00	H. Erhard Wagner
Cetearyl Alcohol (alcohol cetearílico)	Tego Alkanol 1618	2,00	Evonik
Dimethicone (dimeticona)	Element 14 PDMS	1,00	Momentive
Sodium Polyacrylate (poliacrilato de sodio)	Cosmedia SP	0,50	BASF

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase C			
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin (fenoxietanol, etilhexilglicerina)	Euxyl PE 9010	0,80	Schülke & Meyr
Fragance (fragancia)	Vitamin Bomb	0,10	Bell Europe

El pigmento de efecto del Ejemplo 1 se puede emplear en el intervalo de 0,1 a 2,5% en peso, referido al peso total de la formulación de loción corporal. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con agua.

Se dispersó Keltrol CG-T en la Fase A y se calentó a 75 ºC. Se calentó por separado la Fase B a 75 ºC. Posteriormente, se añadió lentamente la Fase B a la Fase A. Se enfrió la emulsión hasta la temperatura ambiente, con agitación, y se añadió individualmente la Fase C.

Ejemplo técnico de aplicación 2: Sombra de ojos en crema

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Microcrystalline Wax (cera microcristalina)	TeCero-Wax 1030 K	4,50	Tromm Wachs
Copernicia Cerifera Cera (cera de *Copernicia cerifera*)	Carnaubawachs LT 124	4,50	Tromm Wachs
Isohexadecane (isohexadecano)	isohexadecano	21,00	Ineos
Cyclopentasiloxane, Dimethicone/Vinyltrimethylsiloxysilicate Crosspolymer (ciclopentasiloxano, polímero cruzado de dimeticona/viniltrimetilsiloxisilicato)	Belsil RG 100 Silicone Elastomer Resin Gel	8,00	Wacker
Trimethylsiloxyphenyl Dimethicone (trimetilsiloxifenil dimeticona)	Belsil PDM 20	6,00	Wacker
Dimethicone (dimeticona)	Belsil DM 100	14,00	Wacker
Caprylic/Capric Triglyceride (triglicérido caprílico/cáprico)	Miglyol 812	7,00	Sasol
Cyclomethicone (and) Quaternium-90 Bentonite (and) Propylene Carbonate (ciclometicona (y) cuaternio-90 bentonita (y) carbonato de propileno)	Tixogel VSP-1438	5,00	BYK
Fase B			
	pigmento de efecto del Ejemplo 3	30,00	

El pigmento de efecto del Ejemplo 3 se puede emplear en el intervalo de 5 a 30,0% en peso, referido al peso total de la formulación de sombra de ojos. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con isohexadecano.

Se mezcló la Fase A y se calentó a 85 ºC, a continuación se añadió la Fase B a la Fase A, con agitación. Después de transferirla a un recipiente adecuado, se enfría la mezcla hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo técnico de aplicación 3: Gel de ducha

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
	pigmento de efecto del Ejemplo 5	0,10	

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Aqua (agua)	agua	58,50	
Acrylates Copolymer (copolímero de acrilatos)	Carbopol Aqua SF-1	5,50	Lubrizol
Fase B			
Sodium Hydroxide (hidróxido de sodio)	NaOH (al 10% en peso)	1,50	
Fase C			
Sodium Laureth Sulfate (laurethsulfato de sodio)	Zetesol NL-2 U	22,00	Zschimmer & Schwarz
Cocamidopropyl Betaine (cocamidopropil betaína)	Amphotensid B5	6,00	Zschimmer & Schwarz
PEG-7 Glyceryl Cocoate (PEG-7 cocoato de glicerilo)	Emanon HE	2,00	Kao Corp.
Disodium Laureth Sulfosuccinate (laurethsulfosuccinato de disodio)	Sectacin 103 Spezial	2,00	Zschimmer & Schwarz
Fase D			
Phenoxyethanol (and) Piroctone Olamine (fenoxietanol (y) piroctona olamina)	Nipaguard PO 5	0,60	Clariant
Fragance (fragancia)	Water Lily OA	0,20	Bell Flavors and Fragrances
Sodium Chloride (cloruro de sodio)	cloruro de sodio	1,60	VWR

El pigmento de efecto del Ejemplo 5 se puede emplear en el intervalo de 0,01 a 1,0% en peso, referido al peso total de la formulación de gel de ducha. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con agua.

Se agitó la Fase A, después se añadió la Fase B y se agitó hasta alcanzar un aspecto homogéneo. Se pesó por separado la Fase C, se mezcló brevemente y se añadió a la Fase AB. A continuación, se agitó de nuevo y se añadió la Fase D individualmente.

Ejemplo técnico de aplicación 4: Sombra de ojos prensada

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Talc (talco)	polvo de talco	36,00	VWR
Bentonite (bentonita)	Optigel CK-PC	5,00	BYK
Synthetic Fluorphlogopite (fluoroflogopita sintética)	Synafil S 1050	13,00	ECKART
Aluminium Starch Octenylsuccinate (almidón octenilsuccinato de aluminio)	Agenaflo OS 9051	10,00	Agrana

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Magnesium Stearate (estearato de magnesio)	estearato de magnesio	6,00	VWR
	pigmento de efecto del Ejemplo 8	20,00	
Fase B			
Cyclomethicone (ciclometicona)	Xiameter PMX-0345	5,00	Dow Corning
Octyldodecyl Stearoyl Stearate (estearoilestearato de octildecilo)	Ceraphyl 847	5,00	Ashland

El pigmento de efecto del Ejemplo 8 se puede emplear en el intervalo de 5,0 a 40,0% en peso, referido al peso total de la formulación de sombra de ojos. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con talco.

Se mezcló la Fase A durante 30 segundos a 2.500 r. p. m. en un mezclador de alta velocidad. A continuación se añadió la Fase B y se mezcló la mezcla durante 60 segundos a 3.000 r. p. m. en el mismo mezclador. Finalmente, se prensa en un molde la mezcla de polvos mediante una prensa para sombra de ojos, a 100 bares durante 30 segundos.

Ejemplo técnico de aplicación 5: Rímel

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Aqua (agua)	agua	73,00	
Bentonite (and) Xanthan Gum (bentonita (y) goma xantana)	Optigel WX-PC	2,00	BYK
Fase B			
Cetyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) PEG-75 Stearate (and) Ceteth-20 (and) Steareth-20 (alcohol cetílico (y) estearato de glicerilo (y) estearato de PEG-75 (y) ceteth-20 (y) esteareth-20)	Emulium Delta	5,00	Gattefosse
C10-18 Triglycerides (triglicéridos C10-18)	Lipocire A Pellets	2,00	Gattefosse
Ozokerite (ozoquerita)	Kahlwax 1899	2,00	Kahl
Glyceryl Behenate (behenato de glicerilo)	Compritol 888 CG Pastilles	2,00	Gattefosse
Butylene Glycol Cocoate (cocoato de butilenglicol)	Cocoate BG	4,00	Gattefosse
Fase C			
	pigmento de efecto del Ejemplo 8	5,00	
Phenoxyethanol (and) Piroctone Olamine (fenoxietanol (y) piroctona olamina)	Nipaguard PO 5	0,50	Clariant
Glycine Soja (Soybean) Oil, Dicaprylyl Ether, Magnolia Grandiflora Bark Extract, Lauryl Alcohol (Aceite de *Glycine soja* (soja), dicaprililéter, extracto de corteza de *Magnolia grandiflora*, alcohol laurílico)	Follicusan DP	3,00	CLR Berlin

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Water, Hydrolyzed Corn Starch, Beta Vulgaris (Beet) Root Extract (agua, almidón de maíz hidrolizado, extracto de raíz de *Beta vulgaris* (remolacha))	DayMoist CLR	1,00	CLR Berlin
Linoleic Acid (and) Linolenic Acid (ácido linoleico (y) ácido linolénico)	Vitamin F forte	0,50	CLR Berlin

El pigmento de efecto del Ejemplo 8 se puede emplear en el intervalo de 1,0 a 10,0% en peso, referido al peso total de la formulación del rímel. La compensación hasta 100% en peso de la formulación de la formulación se puede llevar a cabo con el agua de la Fase A.

Se agitó la Fase A con elevado cizallamiento. Se pesó por separado la Fase B. Se calentaron a 85ºC por separado la Fase A y la Fase B y después se añadió la Fase B a la Fase A. A continuación se enfrió a 45 ºC la Fase AB y durante el enfriamiento se añadió poco a poco la Fase C con agitación.

Ejemplo técnico de aplicación 6: Gel capilar

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Sodium Magnesium Silicate (nano) (silicato de sodio y magnesio (nano))	Laponite XLG	2,00	BYK
Aqua (agua)	agua	94,80	
Fase B			
	pigmento de efecto del Ejemplo 6	0,10	
Citric Acid (and) Water (ácido cítrico (y) agua)	ácido cítrico (al 10%)	0,30	
Glycerin, Water, Avena Strigosa Seed Extract, Lecithin, Potassium Sorbate, Citric Acid (glicerina, agua, extracto de semilla de *Avena strigosa*, lecitina, sorbato de potasio, ácido cítrico)	Aquarich	1,50	Rahn AG
Fragance (fragancia)	Lychee & Grape	0,10	Bell Europe
Methylisothiazolinone (and) Phenethyl Alcohol (and) PPG-2-Methyl Ether (metilisotiazolinona (y) alcohol fenetílico (y) PPG-2-metiléter)	Optiphen MIT Plus	1,20	Ashland

El pigmento de efecto del Ejemplo 6 se puede emplear en el intervalo de 0,01 a 2,0% en peso, referido al peso total de la formulación de gel capilar. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con agua.

Se agitó con agua el Laponite XLG hasta que la Fase A se clarificó. Después se añadió el pigmento de efecto del Ejemplo 6 correspondiente a la Fase B, con agitación. A continuación se añadieron uno tras otro los restantes ingredientes de la Fase B.

Ejemplo técnico de aplicación 7: Polvos corporales

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Synthetic Fluorphlogopite (fluoroflogopita sintética)	Synafil S 1050	40,00	Eckart
Polypropylene (polipropileno)	Synafil W 1234	8,00	Eckart
Bentonite (bentonita)	Optigel CK-PC	10,00	BYK

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Talc (talco)	polvo de talco	18,00	VWR
Magnesium Stearate (estearato de magnesio)	estearato de magnesio	4,00	Applichem
	pigmento de efecto del Ejemplo 5	20,00	

El pigmento de efecto del Ejemplo 5 se puede emplear en el intervalo de 0,2 a 5,0% en peso, referido al peso total de la formulación de polvos corporales. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con Synafil S 1050.

Se mezcló la Fase A y a continuación se transfirieron los polvos a un recipiente adecuado.

Ejemplo técnico de aplicación 8: Brillo de labios

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A		85,80	
Hydrogenated Polyisobutene (and) Ethylene/Propylene/Styrene Copolymer (and) Butylene/Ethylene/Styrene Copolymer (poliisobuteno hidrogenado (y) copolímero de etileno/propileno/estireno (y) copolímero de butileno/etileno/estireno)	Versagel ME 750	75,30	Penreco
Simmondsia Chinensis (Jojoba) Seed Oil (aceite de semilla de *Simmondsia chinensis* (jojoba))	Jojoba Oil - Natural	2,00	BioChemica
Caprylyl Trimethicone (caprilil trimeticona)	Silcare Silicone 31M50	7,00	Clariant
Stearyl Dimethicone (estearil dimeticona)	Silcare Silicone 41M65	3,20	Clariant
Hydrogenated Polydecene (polideceno hidrogenado)	Dekanex 2004 FG	4,00	IMCD
Isopropyl Myristate (miristato de isopropilo)	miristato de isopropilo	4,50	VWR
Fase B			
	pigmento de efecto del Ejemplo 6	4,00	

El pigmento de efecto del Ejemplo 6 se puede emplear en el intervalo de 0,10 a 8,00% en peso, referido al peso total de la formulación de brillo de labios. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con Versagel ME 750.

Se calentó a 85ºC la Fase A, a continuación se añadió el pigmento del Ejemplo 6 a la Fase B, se agitó hasta obtener una consistencia uniforme y luego se transfirió a un recipiente para brillo de labios.

Ejemplo técnico de aplicación 9: Barra de labios

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Octyldodecanol (octildodecanol)	Eutanol G	42,5	BASF
Candelilla Cera (cera de candelilla)	Kahlwax 2039	6,00	Kahl
Copernicia Cerifera (Carnauba) Wax (cera de *Copernicia cerifera* (carnauba))	Kahlwax 2442	6,00	Kahl
Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2 (bis--poliaciladipato-2 de diglicerilo)	Softisan 649	10,00	Sasol

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Polyisobutene (poliisobuteno)	Rewopal PIB 1000	10,00	Evonik
Hydrogenated Polydecene (polideceno hidrogenado)	Silkflo 364 NF	5,00	Ineos
C10-18 Triglycerides (triglicéridos C10-18)	Lipocire A Pellets	5,00	Gattefosse
Acacia Decurrens/Jojoba/Sunflower Seed Wax/Polyglyceryl-3 Esters (*Acacia decurrens*/jojoba/cera de semilla de girasol/ésteres de poliglicerilo-3	Hydracire S	5,00	Gattefosse
Tocopheryl Acetate (acetato de tocoferilo)	acetato de dl-alfa-tocoferilo	0,50	IMCD
Fase B			
	pigmento de efecto del Ejemplo 10	10,00	

El pigmento de efecto del Ejemplo 10 se puede emplear en el intervalo de 0,5 a 20,0% en peso, referido al peso total de la formulación de barra de labios. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con Eutanol G.

Se calentó a 85ºC la Fase A, después se añadió la Fase B a la Fase A y se mezcló. A continuación, se transfirió esta mezcla, a una temperatura de 75ºC, a un molde para barra de labios.

Ejemplo técnico de aplicación 10: Delineador de ojos líquido

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Aqua (agua)	agua	56,90	
Bentonite (and) Xanthan Gum (bentonita (y) goma xantana)	Optigel WX-PC	1,40	BYK
Fase B			
Lecithin (lecitina)	Emulmetik 100	0,10	Lucas Meyer
Copernicia Cerifera Cera (cera de *Copernicia cerifera*)	Kahlwax 2442	1,50	Kahl
Stearic Acid (ácido esteárico)	ácido esteárico	3,50	Lipo Chemicals
Hydrogenated Polyisobutene (poliisobuteno hidrogenado)	Panalane L14 E	5,00	Ineos
Polysorbate 60 (polisorbato 60)	Mulsifan CPS 60	1,50	Zschimmer & Schwarz
Fase C			
	pigmento de efecto del Ejemplo 2	4,00	
Polyurethane-35 (poliuretano-35)	Baycusan C 1004	18,00	Bayer Cosmetics

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Aqua and CI 77499 and Methylpropanediol and Ammonium Acrylates Copolymer and Simethicone and Caprylyl Glycol and Phenylpropanol Sodium Acrylates Copolymer (agua y CI 77499 y metilpropanodiol y copolímero de acrilatos de amonio y simeticona y caprililglicol y fenilpropanol copolímero de acrilatos de sodio)	WorléeBase AQ 77499/1	8,00	Worlée
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin (fenoxietanol, etilhexilglicerina)	Euxyl PE 9010	0,60	Schülke & Mayr

El pigmento de efecto del Ejemplo 2 se puede emplear en el intervalo de 0,5 a 8,0% en peso, referido al peso total de la formulación de delineador de ojos. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con agua.

Se dispersó Optigel WX-PC en el agua de la Fase A y se agitó durante 10 minutos. Se calentaron las fases A y B por separado a 80ºC. Después de esto, se añadió lentamente la Fase B a la Fase A, con agitación. Tras enfriar a 45ºC, se añadieron uno tras otro los ingredientes de la Fase C y se transfirió a un envase adecuado.

Ejemplo técnico de aplicación 11: Espuma

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Cyclopentasiloxane (ciclopentasiloxano)	ciclosiloxano Xiameter PMX-0245	8,60	Dow Corning
Hydrogenated Polyisobutene (poliisobuteno hidrogenado)	MC 30	4,00	Sophim
Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer (dimeticona (y) polímero cruzado de dimeticona)	mezcla de elastómero de silicona Dow Corning 9041	37,14	Dow Corning
Squalane (escualano)	escualano	5,74	Impag
Isononyl Isononanoate (isononanoato de isononilo)	Dermol 99	10,16	Akzo International
Hydrogenated Jojoba Oil (aceite de jojoba hidrogenado)	Jojoba Butter LM	2,15	Desert Whale
Hydrogenated Jojoba Oil (aceite de jojoba hidrogenado)	Jojoba Butter HM	1,00	Desert Whale
C30-45 Alkyl Methicone (and) C30-45 Olefin (alquilmeticona C30-45 (y) olefina C30-45)	cera cosmética Dow Corning AMS-C30	1,15	Dow Corning
Stearyl Dimethicone (estearil dimeticona)	cera cosmética Dow Corning 2503	0,47	Dow Corning
Cyclopentasiloxane (and) Polypropylsilsesquioxane (ciclopentasiloxano (y) polipropilsilsesquioxano)	fluido Dow Corning 670	5,00	Dow Corning
Fase B			
Dimeticona/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (dimeticona/polímero cruzado de vinyldimeticona)	polvo Dow Corning 9506	16,02	Dow Corning
Silica Dimethyl Silylate (dimetilsililato de sílice)	Covasilic 15	0,17	LCW

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Talco	polvo de talco	5,00	Sigma-Aldrich
	pigmento de efecto del Ejemplo 4	3,00	
Fase D			
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin (fenoxietanol, etilhexilglicerina)	Euxyl PE 9010	0,40	Schülke & Meyr

El pigmento de efecto del Ejemplo 4 se puede emplear en el intervalo de 0,1 a 8,0% en peso, referido al peso total de la formulación de espuma. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con elastómero Dow Corning 9041.

Se mezcló la Fase A y se calentó hasta que se hubo fundido todo. Se pesó por separado la Fase B y se mezcló a 2.400 r. p. m. durante 60 segundos con un mezclador de alta velocidad. Se añadió a la Fase B la mitad de la Fase A fundida y se mezcló nuevamente en el mezclador a 2.400 r. p. m. durante 30 segundos. A continuación se añadió también a la Fase A la parte restante de la Fase B, y se mezcló nuevamente a 2.400 r. p. m. durante 30 segundos. Por último, se añade la Fase C a la Fase AB y se mezcla nuevamente a 2.400 r. p. m. durante 30 segundos en el mezclador de alta velocidad.

Ejemplo de aplicación 12: Esmalte de uñas

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
	pigmento de efecto del Ejemplo 6	4,00	
Fase B			
Butylacetat (and) Ethylacetat (and) Nitrocellulose (and) Isopropyl Alcohol (acetato de butilo (y) acetato de etilo (y) nitrocelulosa (y) alcohol isopropílico)	base para esmalte de uñas International Lacquers 15244	96,00	International Lacquers

El pigmento de efecto del Ejemplo 6 se puede emplear en el intervalo de 0,1 a 8,0% en peso, referido al peso total de la formulación de esmalte de uñas. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con el esmalte de uñas International Lacquers.

Se mezclaron las Fases A y B y a continuación se transfirieron a un recipiente adecuado.

Ejemplo técnico de aplicación 13: Esmalte de uñas con efecto suave al tacto (en inglés, "soft touch")

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
	pigmento de efecto del Ejemplo 10	4,00	
Polypropylene (polipropileno)	Synafil W 1234	5,00	Eckart
Fase B			
Butylacetat (and) Ethylacetat (and) Nitrocellulose (and) Isopropyl Alcohol (acetato de butilo (y) acetato de etilo (y) nitrocelulosa (y) alcohol isopropílico)	base para esmalte de uñas International Lacquers 15244	91,00	International Lacquers

El pigmento de efecto del Ejemplo 10 se puede emplear en el intervalo de 0,1 a 8,0% en peso, referido al peso total de la formulación de esmalte de uñas. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con el esmalte de uñas International Lacquers.

Se mezcló la Fase A, se añadió a la Fase B y, a continuación, se transfirió el esmalte de uñas a un recipiente apropiado.

Ejemplo técnico de aplicación 14: Esmalte de uñas acuoso

Se pueden emplear los pigmentos de efecto de los Ejemplos 1 a 8 y del Ejemplo 10 en un esmalte de uñas acuoso según el documento WO 2007/115675 A2, Ejemplo 1. El nivel de pigmentación es en este caso de 0,1 a 10,0% en peso, referido al peso total de la formulación.

Ejemplo técnico de aplicación 15: Sombra de ojos líquida

Denominación INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
Fase A			
Aqua (agua)	agua	73,80	
Glycerin (glicerina)	glicerina	3,00	H. Erhard Wagner
Fase B			
PEG-800	Polyglycol 35000 S	0,60	Clariant
Ammonium Acryloyldimehtyltaurate/ VP Copolymer (acriloildimetiltaurato de amonio/copolímero VP)	Aristoflex AVC	0,80	Clariant
Acrylates Copolymer (copolímero de acrilatos)	Worlée Micromer CEK 20/50	5,00	Worlée
Fase C			
	pigmento de efecto del Ejemplo 3	10,00	
Divinyldimethicone/Dimethicone Copolymer C12-C13 Pareth-3, C12-C13 Pareth-23 (copolímero de divinildimeticona/dimeticona pareth-3 C12-C13, pareth-23 C12-C13)	emulsión no iónica Dow Corning HMW 2220	6,00	Dow Corning
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin (fenoxietanol, etilhexilglicerina)	Euxyl PE 9010	0,80	Schülke & Meyr

El pigmento de efecto del Ejemplo 3 se puede emplear en el intervalo de 0,10 a 20,00% en peso, referido al peso total de la formulación de sombra de ojos. La compensación hasta 100% en peso de la formulación se puede llevar a cabo con agua.

Se agitó la Fase A, a continuación se añadieron individualmente a la Fase A los componentes de la Fase B y se agitó hasta obtener una consistencia uniforme. Después añadieron individualmente a la Fase AB los ingredientes de la Fase C y se agitaron hasta obtener de nuevo una consistencia uniforme.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de efecto, absorbente, que comprende un sustrato en forma de laminilla no metálico y un revestimiento aplicado sobre el sustrato, en donde el revestimiento presenta

a) opcionalmente una capa 1, con un grosor de capa medio inferior a 10 nm, que comprende o está constituida por óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño,

b) una capa 2 de alta refringencia, con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico,

c) una capa 3 de alta refringencia, con un índice de refracción n > 1,8 y un grosor de capa medio en el intervalo de 30 nm a 350 nm, que comprende al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico,

al menos una de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones metálicos distintos y las capas 2 y 3 están interrumpidas por una capa espaciadora.

2. Pigmento de efecto, absorbente, según la reivindicación 1, en donde el sustrato en forma de laminilla no metálico se selecciona del grupo constituido por laminillas de mica naturales, laminillas de mica sintéticas, mica de hierro, laminillas de vidrio, laminillas de SiO_2, laminillas de Al_2O_3, laminillas de caolín, laminillas de talco, laminillas de oxicloruro de bismuto y sus mezclas, y el sustrato en forma de laminilla no metálico está revestido opcionalmente con al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico.

3. Pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones precedentes, en donde los al menos dos iones metálicos distintos de las capas 2 o 3 se seleccionan del grupo de metales constituido por Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr y Co y en donde la proporción de iones metálicos no colorantes, seleccionados del grupo de metales constituido por Ti, Sn, Zr, Ca, Sr, Ba y Zn, se sitúa, en conjunto, en ≤ 40% en peso y la proporción de iones metálicos colorantes, seleccionados del grupo de metales constituido por Fe, Ti, Sn, Mn, Ni, Sb, Ag, Cu, Ce, Cr y Co, se sitúa, en conjunto, en ≥ 4% en peso, determinadas en cada caso mediante FRX, calculadas en cada caso como metal elemental y referidas en cada caso al peso total del pigmento de efecto, absorbente, según la invención.

4. Pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la proporción en peso, determinada mediante FRX y calculada como metal elemental, de iones metálicos no colorantes con respecto a iones metálicos colorantes en el pigmento de efecto, absorbente, según la invención se sitúa preferiblemente en < 20.

5. Pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una capa espaciadora está dispuesta de manera esencialmente paralela a la superficie del sustrato en forma de laminilla no metálico.

6. Pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una capa espaciadora presenta una altura h_a media en el intervalo de 5 nm a 120 nm.

7. Pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una capa espaciadora presenta conexiones y cavidades.

8. Pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una capa espaciadora presenta una densidad numérica de barrotes de < 85%.

9. Pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el pigmento de efecto comprende capas de alta y/o baja refringencia adicionales y, opcionalmente, al menos una capa espaciadora adicional.

10. Procedimiento para preparar el pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el procedimiento consiste en los siguientes pasos:

(i) aplicación opcional de una capa no calcinada que comprende o está constituida por óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u oxihidrato de estaño, sobre el sustrato en forma de laminilla no metálico,

(ii) aplicación secuencial de tres capas no calcinadas A, B y C a base de o con, en cada caso, al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, estando las capas A, B y C dispuestas inmediatamente una sobre otra y siendo el al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico aplicado en la capa B distinto, en lo que respecta al ion metálico, del ion metálico o los iones metálicos de los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos de la capa A y/o la capa C,

(iii) calcinación del producto obtenido en el paso (ii) a una temperatura en el intervalo de 400ºC a 1.000ºC, con obtención del pigmento de efecto, absorbente, que comprende al menos una capa espaciadora.

11. Procedimiento para preparar el pigmento de efecto, absorbente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el proceso consiste en los siguientes pasos:

(i) aplicación secuencial de dos capas no calcinadas B y C a base de o con, en cada caso, al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico, sobre un sustrato no metálico calcinado, con revestimiento sencillo o múltiple, estando las capas B y C dispuestas inmediatamente una sobre otra y siendo el al menos un óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico aplicado en la capa B distinto, en lo que respecta al ion metálico, del ion metálico o los iones metálicos del óxido metálico, hidróxido metálico y/u oxihidrato metálico de la capa C y/o de la capa que es inmediatamente adyacente a la capa B en dirección hacia el sustrato,

(ii) calcinación del producto obtenido en el paso (i) a una temperatura en el intervalo de 400ºC a 1.000ºC, con obtención del pigmento de efecto, absorbente, que comprende al menos una capa espaciadora.

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

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, en donde los dos o tres óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u oxihidratos metálicos aplicados de manera secuencial para generar las capas B y C o las capas A, B y C, no comprenden ningún ion metálico seleccionados de grupo de metales constituido por Si, Mg y Al.

14. Uso del pigmento de efecto, absorbente, según una de las reivindicaciones 1 a 9 en formulaciones cosméticas, materiales sintéticos, láminas, géneros textiles, materiales cerámicos, vidrios, pinturas, tintas de impresión, tintes, barnices y/o barnices en polvo.

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

Figura 1:

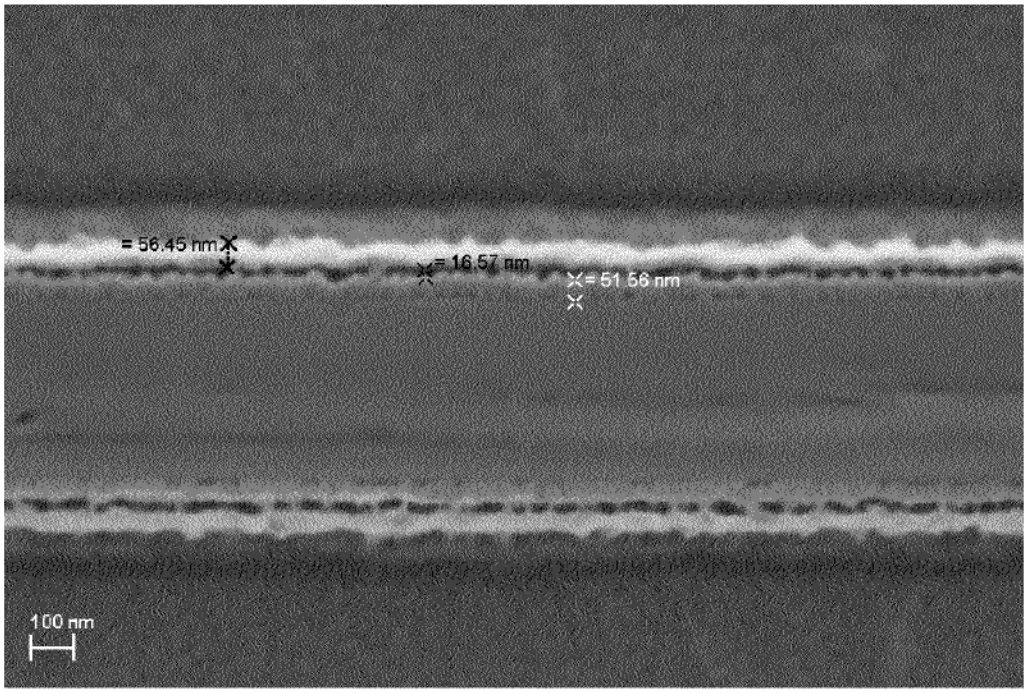


Figura 2:

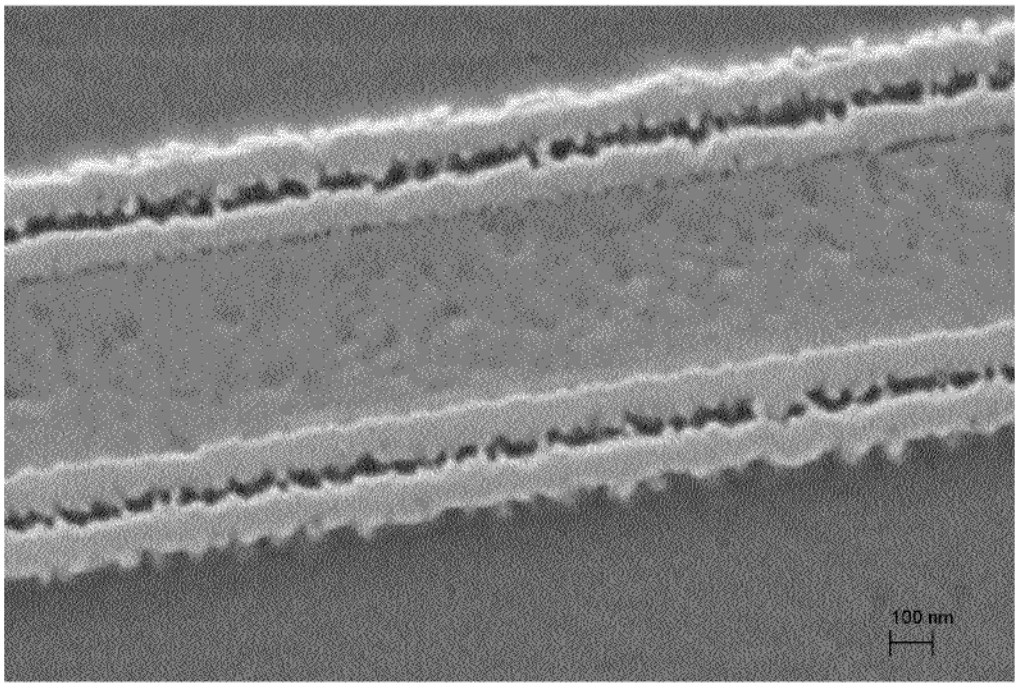


Figura 3:

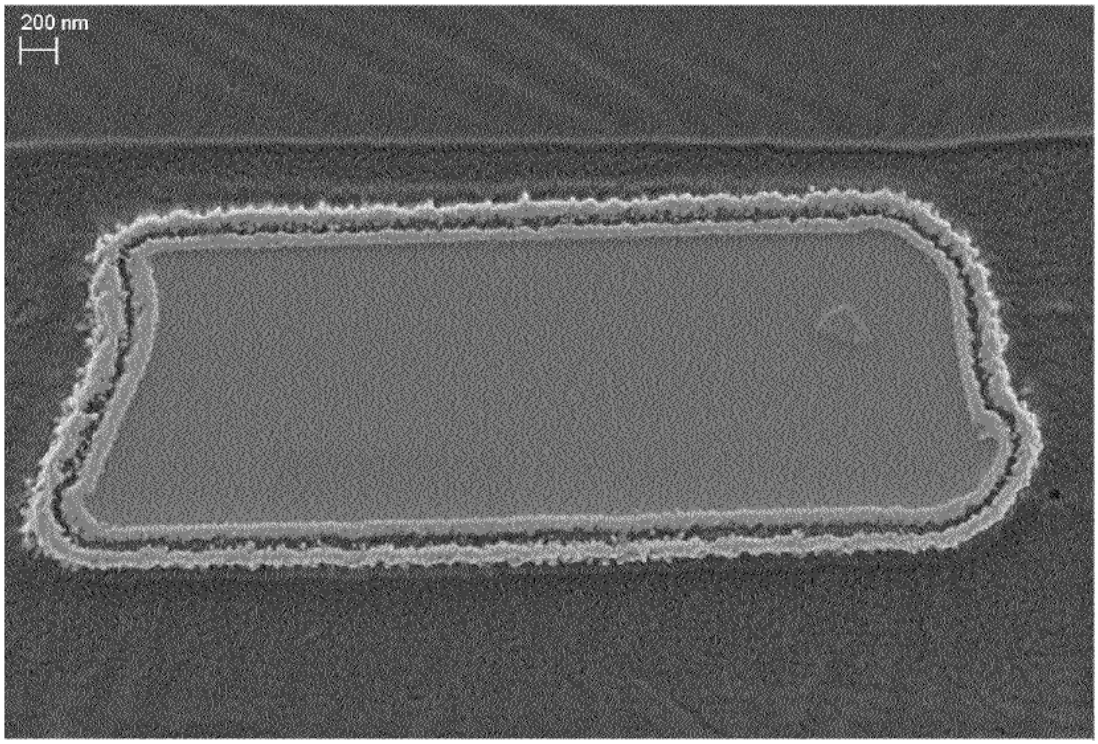


Figura 4:

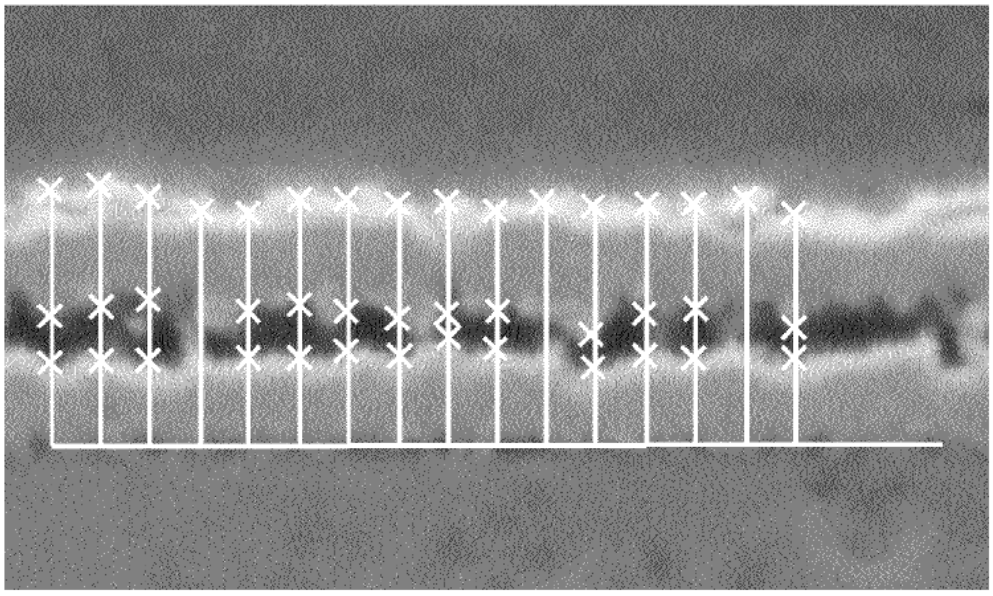


Figura 5:

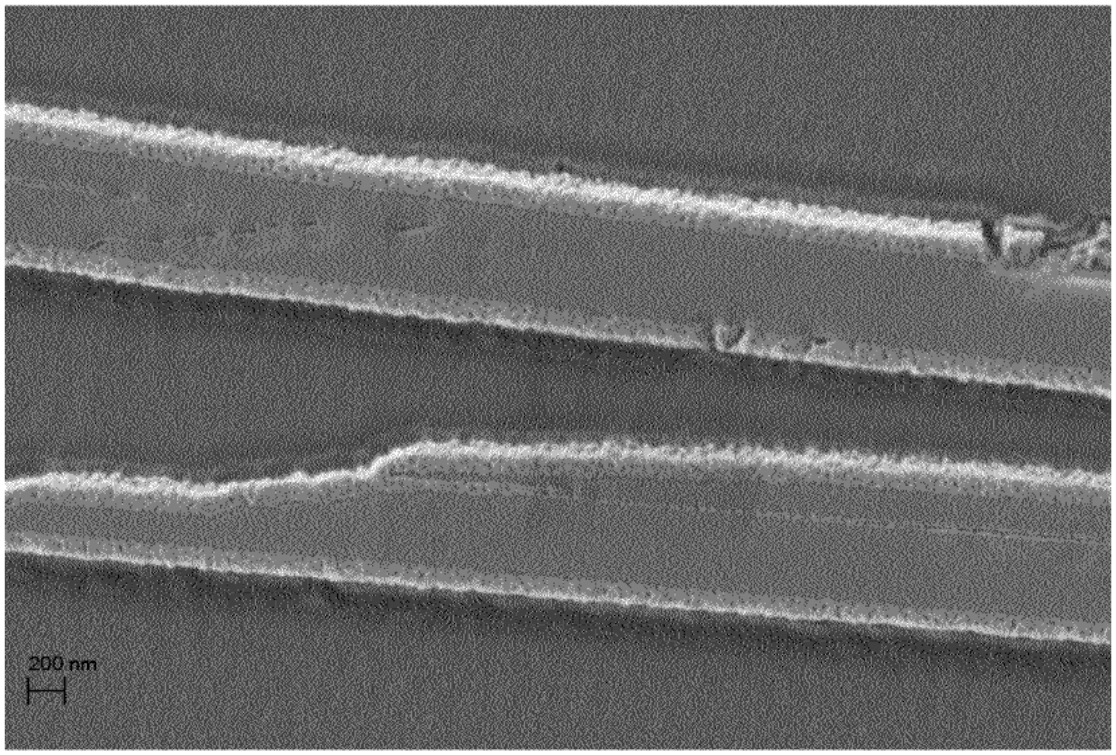


Figura 6:

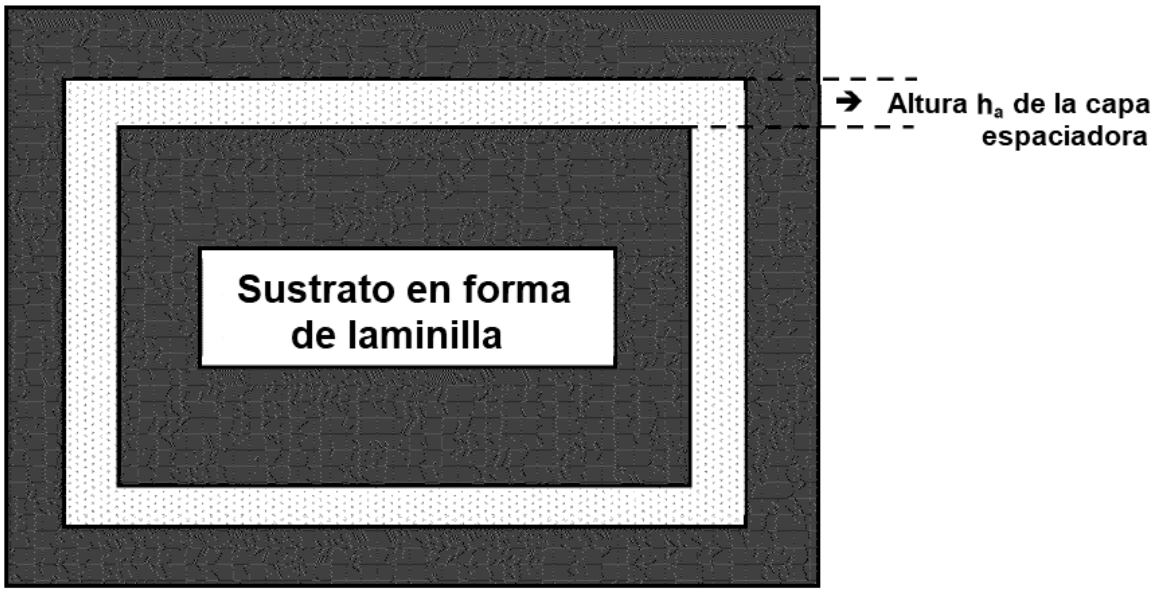
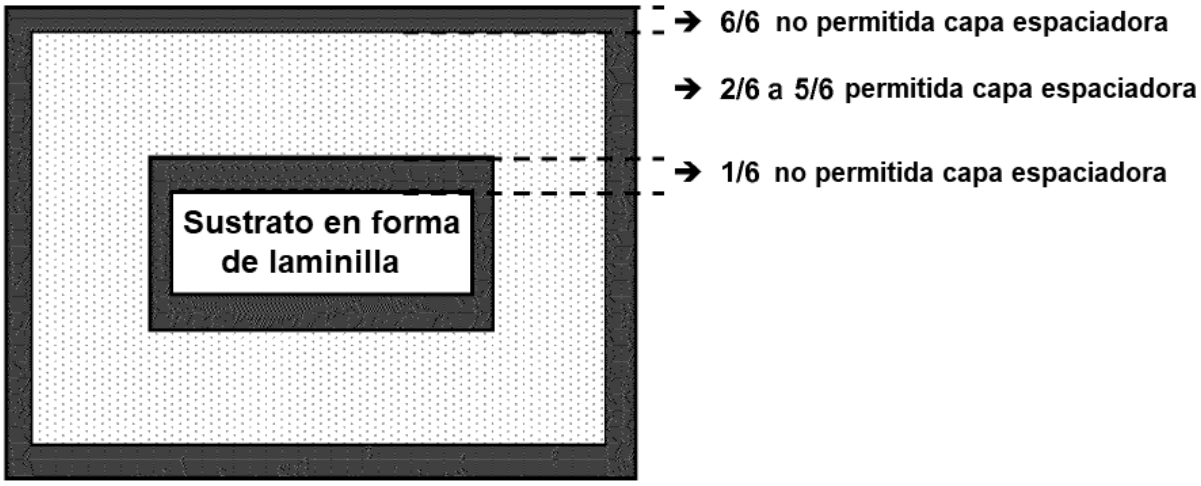


Figura 7:


6/6 no permitida capa espaciadora
2/6 a 5/6 permitida capa espaciadora
1/6 no permitida capa espaciadora
Sustrato en forma de laminilla